



Universidade de Departamento de Química
Aveiro

2009

**Bruno Manuel
Henriques Simões
Antunes**

**Estudo teórico e experimental da
esterificação do ácido acético com etanol**



**Universidade de
Aveiro**

Ano 2009

Departamento de Química

**Bruno Manuel
Henriques Simões
Antunes**

**Estudo teórico e experimental da
esterificação do ácido acético com etanol**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica dos Doutores Maria Inês Purcell de Portugal Branco e Carlos Manuel Santos Silva do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Professor José Joaquim C. Cruz Pinto
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Viviana Manuela Tenedório Matos da Silva
Investigadora Auxiliar do LSRE/DEQ da Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Manuel Santos Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço a toda a minha família, em especial aos meus pais.

palavras-chave

Esterificação, Cinética, Factor de Eficiência, Resinas, Zeólitos, Membranas

resumo

Os ésteres, uma importante classe de químicos com aplicações diversas na indústria química e alimentar, são produzidos essencialmente por reacções de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois. Estas reacções são lentas e reversíveis, sendo recomendado o uso de catalisadores e a integração de processos de separação para acelerar a reacção e deslocar o equilíbrio, respectivamente. A esterificação do ácido acético com etanol, uma reacção aparentemente simples e bem estudada, foi seleccionada como reacção modelo neste trabalho.

Estudou-se esta esterificação num reactor descontínuo, à temperatura de 80°C, utilizando a resina Amberlyst 15 como catalisador. Acompanhou-se a reacção por titulação do ácido acético com solução aferida de NaOH. Conduziram-se experiências a diferentes velocidades de agitação, para diagnosticar a existência de filme, e com diferentes tamanhos de partícula, para avaliar as limitações difusionais internas e determinar a constante cinética da reacção.

O sistema foi modelado considerando reacção reversível de 2ª ordem, introduzindo-se os coeficientes de actividade calculados pelo método UNIFAC para traduzir os desvios à idealidade. Usando a constante de equilíbrio termodinâmica o único parâmetro do modelo é a constante cinética da reacção directa. O valor optimizado, $k_{dir} = 1,2808 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, foi obtido para partículas de catalisador comercial de 0,463 mm e forneceu um desvio absoluto médio de 0,86%. A previsão das curvas experimentais para partículas de 0,744 mm origina um erro de apenas 3,15%.

Adicionalmente, propuseram-se expressões analíticas exactas e generalizadas para o factor de eficiência de reacção equilibrada de segunda ordem, em geometrias plana e esférica, cujos valores coincidem com a solução numérica do problema. As difusividades efectivas das quatro espécies envolvidas foram calculadas a partir das difusividades generalizadas de Fick, por sua vez estimadas segundo a abordagem de Maxwell-Stefan. Mostrou-se que a não idealidade do sistema influencia significativamente os coeficientes de difusão.

Com o objectivo de deslocar o equilíbrio para aumentar a conversão da reacção, estudou-se experimentalmente o efeito da remoção da água formada por adição de zeólitos 3A e 4A à mistura reaccional. O efeito da combinação do reactor com membranas de pervaporação de titanossilicato ETS-10 e zeólito 4A foi avaliado por simulação, usando-se dados existentes na literatura para as membranas. A selectividade da membrana de zeólito 4A para água é extremamente elevada, permitindo a conversão total do ácido acético em acetato de etilo puro.

keywords

Esterification, Kinetics, Efficient Factor, Resins, Zeolites, Membranes.

abstract

Esters are an important class of organic compounds widely used in several sectors of the food and chemical industry. Esters are essentially produced by the reaction of a carboxylic acid with an alcohol. These reactions are slow and reversible, hence a catalyst is recommended to accelerate the reaction and the integration of a separation process moves the equilibrium towards the ester.

In the present work, the apparently simple esterification of acetic acid with ethanol was selected as model reaction. The reaction was studied in a batch reactor at 80°C, using Amberlyst 15 as catalyst. The reaction was followed by titration of unconverted acetic acid with a standardized NaOH solution. Experiments were performed at different stirring speeds to evaluate the existence of external mass transfer limitations and with different sized particles to evaluate internal mass transfer limitations and determine the true kinetic constant.

The reaction system was modelled as a second order reversible reaction, using UNIFAC activity coefficients to correct for non-ideal behaviour and the thermodynamic equilibrium constant. Hence, the kinetic constant of the direct reaction is the only parameter of the model. The optimized value $k_{dir} = 1,2808 \times 10^{-2} \text{ mol.min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ was obtained for the 0,463 mm commercial catalyst particles with an absolute mean deviation of 0.86%. The results predicted for 0,744 mm diameter particles originate an error of only 3,15%.

In addition, generalized and exact analytical equations were obtained for the efficient factor of this 2nd order reversible reaction considering both slab and spherical particles. The results match the numerical solution values. The effective diffusivities of the four reactive species were calculated using the generalized Fick diffusivities obtained from the Maxwell-Stefan theory. It is showed that the non ideal behaviour affects significantly the diffusion coefficients.

The influence of adding zeolite 3A and 4A to an equilibrium mixture was studied experimentally and proved the efficacy of this zeolite for water removal was thus in moving the equilibrium conversion towards the ester. Reaction coupled with pervaporation in ETS-10 and zeolite 4A membranes was studied by simulation using the experimental kinetic model and separation data published for the membranes. The simulation results confirm that the high selectivity of zeolite 4A membranes for water allows the total conversion of acetic acid in pure ethyl acetate.

ÍNDICE

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Nomenclatura.....	vii
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1. Ésteres e reacções de esterificação	3
II.2. Cinética e mecanismo das reacções de esterificação.....	5
II.2.1 Esterificação com resinas de permuta iónica	8
II.2.2 Limitação termodinâmica da conversão	13
II.3. Utilização de membranas zeolíticas	14
II.3.1 Estrutura e Propriedades do ETS-10.....	16
II.3.2 Estrutura e Propriedades do Zeólito A.....	17
II.3.3 Pervaporação.....	18
III. MODELAÇÃO	23
III.1. Lei de velocidades da reacção de esterificação.....	23
III.2. Equilíbrio químico	24
III.3. Modelação do reactor	26
III.4. Factor de eficiência	27
III.5. Cálculo de difusividades efectivas	31
III.6. Modelação do reactor acoplado a um módulo de membranas	33
IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
IV.1. Estudo da reacção	37
IV.2. Instalação do reactor acoplado com membrana	40

IV.3. Adsorção com o zeólito 4A e 3A	41
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
Efeito da massa de catalisador utilizada	43
Limitações difusionais externas	44
Limitações difusionais internas e constante cinética.....	46
Expressões analíticas para o factor de eficiência.....	50
Difusividades efectivas ideais e não ideais.....	51
Simulação de reactor descontínuo acoplado com membrana	56
VI. CONCLUSÕES	61
VII. BIBLIOGRAFIA	63
VIII. APÊNDICE	69

Lista de Figuras

Figura II.1. Reacção genérica de esterificação a partir de: (a) ácidos carboxílicos, (b) halogenetos de acilo (c) anidridos carboxílicos	5
Figura II.2. Reacção de transesterificação	5
Figura II.3. Equação da reacção de formação do acetato de etilo.....	5
Figura II.4. Mecanismo da reacção de esterificação de Fischer	7
Figura II.5. Unidade de repetição da resina ácida Amberlyst 15	10
Figura II.6. Imagem da estrutura macroreticulada da Amberlyst 15 obtida por SEM (Microscopia electrónica de varrimento) (×100)	11
Figura II.7. Publicações relativas a estudos com membranas.....	15
Figura II.8. Estrutura tetragonal do ETS-10	16
Figura II.9. Unidade de repetição do zeólito A	17
Figura II.10. (a) Membrana mergulhada directamente na mistura reaccional; (b) Membrana inserida num circuito externo	19
Figura II.11. Representação esquemática de dois sistemas de pervaporação com recurso a vácuo ou gás de arrasto	19
Figura II.12. Factor de separação e fluxo de água em função da temperatura na pervaporação de misturas de água/etanol (10/90 wt. %) numa membrana de ETS-10	20
Figura III.1. Algoritmo utilizado no cálculo da conversão de equilíbrio para o caso de alimentação equimolar.	25
Figura IV.1. Montagem experimental utilizada no estudo da reacção. Legenda: (1) Reactor encamisado; (2) Cabeça de agitação; (3) Banho termostaticado; (4) Tubo para recolha de amostras; (5) Termómetro; (6) Selo de glicerina; (7) Condensador.....	38
Figura IV.2. Moinho centrífugo.	39
Figura IV.3. Classificador de peneiros.....	39
Figura IV.4. Centrífuga.	39
Figura IV.5. Montagem experimental a utilizar em estudos com membrana.	40
Figura IV.6. Esquema do módulo de membrana utilizado.....	40
Figura V.1. Evolução da concentração do ácido acético (a) e da conversão (b) em função do tempo para diferentes massas de catalisador. Legenda: Exp. 1 (▲; 1,0108 g); Exp.	

2 (●; 2,0016 g); Exp. 3 (Δ; 5,0058 g); Exp. 4 (○; 10,0134 g). Ver as restantes condições experimentais na Tabela IV.1.	44
Figura V.2. Variação da concentração de ácido acético em função do tempo para diferentes velocidades de agitação. Legenda: Exp. 3 (Δ; 900 rpm); Exp. 5 (*; 300 rpm); Exp. 6 (+; 600 rpm). Ver as restantes condições experimentais na Tabela IV.1.	45
Figura V.3. Evolução da concentração de ácido acético em função do tempo para partículas de catalisador de 0,075 mm a 600 rpm (Exp. 8, ×) e 900 rpm (Exp. 9, ◇). Ver as restantes condições experimentais na Tabela IV.1.	45
Figura V.4. Variação da concentração de ácido acético em função do tempo para as Exps. 3 (Δ), 4 (○), 7 (■), 9 (◇) e 10 (□). Ver condições experimentais na Tabela IV.1.	47
Figura V.5. Constantes cinéticas observadas de Exps. 3, 4, 7, 9 e 10 em função do inverso do diâmetro de partícula do catalisador. Ver condições experimentais na Tabela IV.1.	47
Figura V.6. Determinação da constante cinética admitindo cinética irreversível de segunda ordem. Legenda: Exp. 3 (Δ), Exp. 4 (○) e Exp 7 (■).	49
Figura V.7. Soluções numérica (○) e analítica (+) do factor de eficiência <i>versus</i> módulo de Thiele para: (a) geometria placa plana, (b) geometria esférica.	51
Figura V.8. Desvios (a) dos coeficientes de difusão efectivos das quatro moléculas e (b) da razão das difusividades efectivas.	52
Figura V.9. Dados das experiências a 900 rpm e os resultados da modelação para Exps 3(Δ), 4(○) e 7(■). Ver condições experimentais na Tabela IV.1.	54
Figura V.10. Evolução no tempo das variáveis seguintes: (a) Cocientes da reacção Q_x , Q_y e $Q_r = Q_y \times Q_x$; a constante de equilíbrio, K , representa-se como referência. (b) Coeficientes de actividade. (c) Fracções molares. (d) Actividades. Nota: resultados referentes a Exp.3, Tabela IV.1.	55
Figura V.11. Variação da concentração dos componentes da mistura reaccional: (a) na ausência de membrana e (b) com membrana de ETS-10 para $10 \times S_m/V$	58
Figura V.12. Influência da área da membrana de ETS-10 nas concentrações (a) da água e (b) do éster. Legenda: $S_m/V = 0,97 \text{ dm}^{-1}$ (—), $5 \times S_m/V$ (— —), $10 \times S_m/V$ (·-·), $100 \times S_m/V$ (---).	58

Figura V.13. Efeito da utilização de uma membrana de zeólito 4A sobre a concentração dos quatro componentes para (a) $S_m/V = 9,7 \text{ m}^{-1}$ e (b) $10 \times S_m/V$	59
Figura VIII.1. Valores de condutividade em função do tempo para a esterificação.....	69
Figura VIII.2. Variação da condutividade com a concentração.	70

Lista de Tabelas

Tabela II.1. Exemplos de ésteres, odor e aplicações que os caracterizam.	4
Tabela II.2. Exemplos de catalisadores sólidos ácidos utilizados em reacções de esterificação.....	8
Tabela II.3. Vantagens e desvantagens resultantes da utilização de resinas de permuta iónica.	9
Tabela II.4. Características do catalisador Amberlyst 15 (Rohm and Haas).	10
Tabela II.5. Propriedades das resinas Amberlyst 15 e Nafion	11
Tabela II.6. Desempenho na pervaporação de membranas de zeólito água/etanol (10/90 wt. %), $T=348 \text{ K}$	18
Tabela II.7. Comparação energética dos processos de desidratação de etanol	18
Tabela III.1. Dados relativos às membranas utilizadas na modelação.....	35
Tabela IV.1. Condições experimentais e numeração das experiências executadas para o estudo da reacção e simbologia utilizada em representação gráfica.	39
Tabela V.1. Valores das constantes cinéticas observadas em cada experiência e respectivos resultados calculados.....	46
Tabela V.2. Constantes cinéticas observadas ($10^{-5} \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) calculadas admitindo cinética irreversível de segunda ordem e utilizando o modelo exacto (valores convertidos da Tabela V.1. para concentrações).	50
Tabela V.3. Comparação de dados de equilíbrio da esterificação do ácido acético com etanol publicados na literatura e calculados neste trabalho.....	53
Tabela V.4. Perturbação do equilíbrio por adição de zeólito 3A ou 4A a uma mistura equimolar ácido acético/etanol a 80°C	56
Tabela VIII.1. Entalpias de formação dos componentes da reacção	70
Tabela VIII.2. Capacidades caloríficas $C_{p,j} = a + bT + cT^2 + dT^3$	71

Tabela VIII.3. Distribuição de tamanhos do catalisador comercial Amberlyst 15.....	71
Tabela VIII.4. Tamanhos médios do catalisador comercial Amberlyst 15 moído.	71
Tabela VIII.5. Dados utilizados no cálculo das difusividades a diluição infinita pela equação de Wilke-Chang (equação III.38) ($T = 80^{\circ}\text{C}$).	72
Tabela VIII.6. Dimensões das membranas de ETS-10 e Zeólito 4A.....	72
Tabela VIII.7. Massas molares e densidades ($T = 80^{\circ}\text{C}$) utilizadas na modelação.	72
Tabela VIII.8. Dados relativos a ambas as membranas utilizados na modelação.	73
Tabela VIII.9. Cálculo da massa de zeólito 4A para adsorver a água da mistura.	73

Nomenclatura

a_j	Actividade do componente j	
A_j	Molécula j	
AAD	Desvio absoluto médio	
C	Concentração	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$
c_p	Capacidade calorífica a pressão constante	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
C_t	Concentração total	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$
d_p	Diâmetro da partícula	(mm)
D	Coeficiente de difusão	$(\text{dm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$
\bar{D}	Difusividade de Maxwell-Stefan	$(\text{dm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$
\bar{D}°	Difusividade a diluição infinita	$(\text{dm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$
E_a	Energia de activação	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
F_{obj}	Função objectivo	
H_0	Função de Hammett	
k_{dir}^0	Factor pré-exponencial	$(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$
k_{dir}	Constante de velocidade da reacção directa em actividades	$(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$
k'_{dir}	Constante de velocidade da reacção directa em concentrações	$(\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$
J	Fluxo difusional	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$
K	Constante de equilíbrio termodinâmica	
K_C	Constante de equilíbrio da reacção em concentrações	
K_γ	Constante de equilíbrio da reacção em actividades	
K_x	Constante de equilíbrio da reacção em fracções molares	
L	Semi-espessura de catalisador plano ou dimensão característica	(dm)
M	Massa molar	$(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
n	Número de componentes da mistura	
N	Fluxo molar	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$
\bar{P}_M	Permeância	$(\text{dm} \cdot \text{min}^{-1})$
Q	Caudal volumétrico	$(\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$
Q_γ	Cociente da reacção em actividades	
Q_r	Cociente da reacção	

Q_x	Cociente da reacção em fracções molares	
r	Velocidade da reacção	$(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$
R_g	Constante dos gases ideais	$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
R_p	Raio da superfície externa da partícula	(dm)
S_m	Área da membrana	(dm^2)
t	Tempo	(min)
T	Temperatura	$(\text{K}, ^\circ\text{C})$
V	Volume da mistura reaccional	(dm^3)
$V_{\text{eb},i}$	Volume molar do soluto i à temperatura normal de ebulição	$(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
W	Massa de catalisador	(g)
w_a	Velocidade de agitação	(rpm)
x	Fracção molar no líquido	
X	Conversão	
y	Fracção molar no vapor	
z	Posição na partícula	(dm)

Letras gregas

α	Factor de Separação	
δ	Função Kronecker	
$\Delta c_{p,r}$	Capacidade calorífica da reacção	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
ΔG_r°	Energia livre de Gibbs padrão da reacção	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
ΔH_r	Entalpia da reacção	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
ε	Porosidade	
η	Factor de eficiência	
θ_B	Razão molar inicial de ácido acético e etanol	
μ	Viscosidade	(cP)
ϕ	Módulo de Thiele	
φ_j	Factor de associação do solvente	
γ	Coefficiente de actividade	
Γ	Factor termodinâmico de Maxwell-Stefan	
λ	Condutividade	$(\mu\text{S} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
ν_j	Coefficiente estequiométrico da espécie j	
Ω	Condutividade da solução	(μS)
ρ	Massa volúmica, densidade	$(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$

σ^2	Variância
τ	Tortuosidade

Índices

A	Ácido acético
B	Etanol
C	Acetato de Etilo
calc	Calculado
D	Água
dif	Difusional
dir	Reacção directa
ef	Efectiva
eq	Equilíbrio
esf	Esfera
exp	Experimental
f	Formação
g	Generalizado
inv	Reacção inversa
i, j, k	Espécie
mix	Mistura
obs	Observada
p	Partícula
pp	Placa plana
P	Permeado
r	Reacção
s	Superfície
0	Instante inicial
°	Condição padrão, diluição infinita

Abreviaturas

Exp	Experiência
N	Não
Ref	Referência
S	Sim

I. INTRODUÇÃO

A esterificação do ácido acético com etanol é uma reacção relativamente simples, conhecida na literatura, e frequentemente adoptada como reacção modelo em estudos cinéticos e em processos híbridos reacção-separação. Por se tratar de uma reacção de equilíbrio, está sujeita à limitação de conversão imposta pela termodinâmica. Desta forma, tem sido investigada a combinação da reacção de esterificação com destilação reactiva ou membranas, para remover selectivamente o(s) produto(s) da reacção e deslocar o equilíbrio no sentido directo.

Neste trabalho estudou-se esta reacção utilizando uma resina ácida (Amberlyst 15) como catalisador, tendo-se testado várias condições experimentais. Merece destaque: i) a modelação utilizando actividades; ii) a análise das limitações difusionais externas e internas e subsequente determinação da constante cinética da reacção directa; iii) a derivação de expressões analíticas exactas/generalizadas para calcular o factor de eficiência de reacções equilibradas de segunda ordem; iv) a aplicação de difusividades efectivas não ideais obtidas a partir das relações de Maxwell-Stefan; v) a modelação e simulação do processo híbrido reactor + membrana.

A produção e caracterização de membranas inorgânicas microporosas, nomeadamente de titanossilicato ETS-10 (Engelhard Titanosilicate Structure 10) e zeólito 4A, é uma das áreas de investigação desenvolvida no DQ/CICECO da Universidade de Aveiro. Assim, a simulação do processo híbrido centrou-se na pervaporação da mistura reaccional usando membranas de ETS-10 e zeólito 4A, em virtude de serem selectivas para a água, particularmente esta última. Como produto da reacção que é, a remoção da água permite deslocar o equilíbrio com o inerente aumento da conversão.

Esta dissertação está estruturada em oito capítulos. No Capítulo II apresenta-se uma revisão bibliográfica, onde se faz referência à importância industrial e académica das reacções de esterificação, ao tipo de catalisadores usados, com ênfase para a resina ácida Amberlyst 15, terminando-se com a análise de processos híbridos reactor + membrana. No Capítulo III foca-se toda a modelação desenvolvida, remetendo-se para o Capítulo IV a secção experimental. Os resultados e respectiva discussão encontram-se no Capítulo V, compilando-se as principais conclusões do trabalho no Capítulo VI. A tese finaliza com a bibliografia utilizada e com um apêndice.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Ésteres e reacções de esterificação

Os ésteres ($R-COOR'$) são compostos químicos formalmente derivados da combinação de oxoácidos, isto é compostos que contêm na sua estrutura um grupo oxo, com um composto contendo um grupo hidroxilo (OH), tal como álcoois de cadeia linear ou ramificada ou fenóis [1].

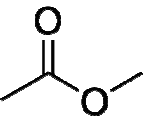
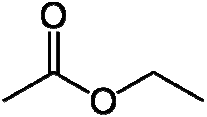
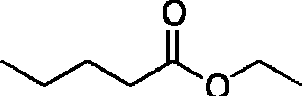
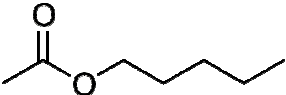
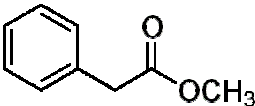
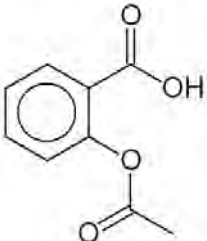
Os ésteres de ácidos carboxílicos são uma importante classe de químicos com aplicação numa variedade de produtos tão diversos como solventes, plasticizante, fármacos, pesticidas, fragrâncias [2], e ainda como intermediários na síntese química [3], por exemplo na produção de poliésteres.

O odor que os ésteres emanam é uma característica inata que os distingue. Os de cadeia mais curta, como o acetato de metilo ou o acetato de etilo, exibem um odor característico de solventes orgânicos, enquanto que os de cadeia mais longa apresentam aromas e odores naturais. Na Tabela II.1 listam-se alguns exemplos de ésteres bem como a sua estrutura molecular e aplicações.

De todos os ésteres existentes, o etanoato de etilo, vulgarmente designado por acetato de etilo, é uma referência quer devido à sua produção industrial em larga escala quer em estudos académicos. Em 2004 a produção mundial foi de cerca de 1,5 milhões de toneladas [4], sendo utilizado, como solvente na indústria química (de resinas utilizadas em tintas), farmacêutica e alimentar (produção de chá e café descafeinado); na formulação de cartuchos de impressão, adesivos e perfumes, e, no sector alimentar, em aromas artificiais [5, 6].

A importância desta classe de químicos estende-se à produção de biocombustíveis [7], devido ao aproveitamento e utilização de novas fontes de matérias-primas renováveis e ao desenvolvimento de novas formas de produção [8].

Tabela II.1. Exemplos de ésteres, odor e aplicações que os caracterizam. [9]

Nome	Estrutura	Aplicação
Acetato de metilo		<ul style="list-style-type: none"> Solvente de tintas, colas e removedores de verniz. Reacções químicas e extracções.
Acetato de etilo		<ul style="list-style-type: none"> Solvente de tintas, colas e removedores de verniz. Reacções químicas e extracções
Pentanoato de etilo		<ul style="list-style-type: none"> Aroma alimentar (maçã)
Acetato de pentilo		<ul style="list-style-type: none"> Fragância (maça, banana)
Fenilacetato de metilo		<ul style="list-style-type: none"> Fragância (mel)
Ácido acetilsalicílico		<ul style="list-style-type: none"> Fármaco

A reacção de formação de um éster pode ser feita a partir de ácidos carboxílicos, ácidos inorgânicos, anidridos ácidos, halogeneto de acilo e outros [10, 11]. A formação de um éster a partir de um ácido orgânico ou inorgânico envolve a substituição de pelo menos um grupo hidroxilo do ácido por um grupo alcoxi de um álcool ou fenol [11]. Ácidos carboxílicos e os ácidos fosfórico, sulfúrico, nítrico e bórico podem ser utilizados como reagente [11]. No entanto os ésteres resultantes da reacção de ácidos carboxílicos com álcoois, reacção apresentada na Figura II.1a. são os mais conhecidos [11]. Na mesma figura apresentam-se as vias alternativas de obtenção de ésteres por reacção de halogenetos de acilo na presença ou ausência de uma base fraca (b) ou com anidridos de ácidos carboxílicos (c). [11, 12].

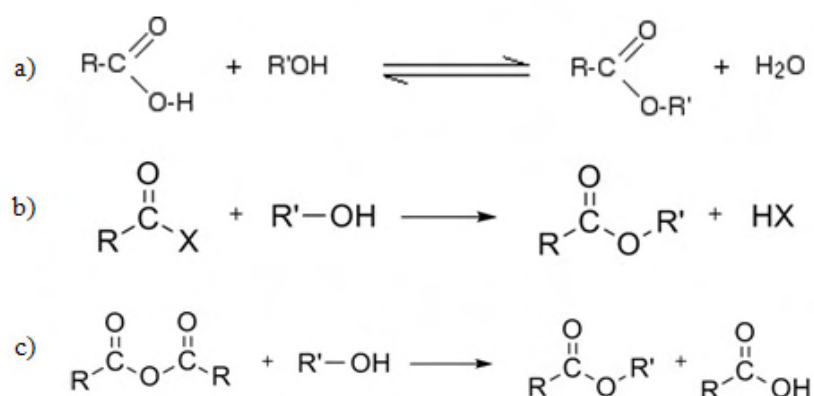


Figura II.1. Reacção genérica de esterificação a partir de: (a) ácidos carboxílicos, (b) halogenetos de acilo (c) anidridos carboxílicos [11].

A reacção de transesterificação representada na Figura II.2 é também referida como processo de esterificação, porque permite obter um éster diferente do éster de partida [11, 12].

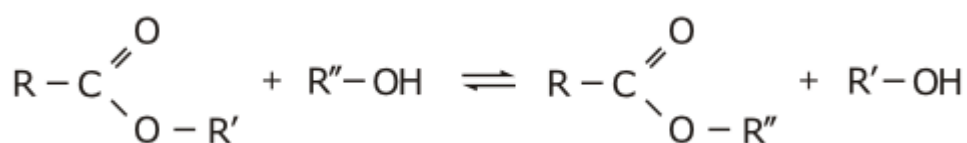


Figura II.2. Reacção de transesterificação [11].

II.2. Cinética e mecanismo das reacções de esterificação

A síntese do acetato de etilo por esterificação do ácido acético com etanol, tal como se representa na Figura II.3., é uma reacção relativamente simples e bem estudada pelo que foi seleccionada como reacção modelo neste trabalho. À semelhança de outras esterificações esta reacção é lenta na ausência de catalisador e a sua reversibilidade limita a conversão total do ácido em éster [10].

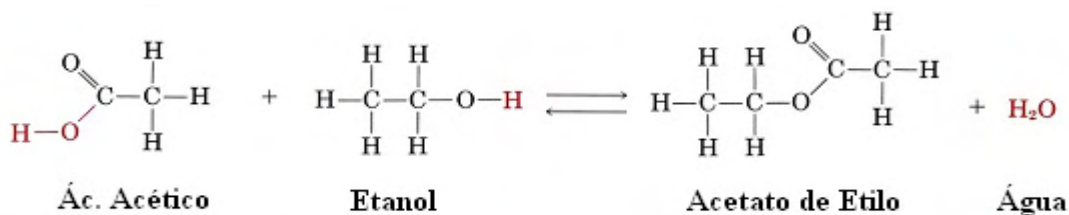


Figura II.3. Equação da reacção de formação do acetato de etilo.

A velocidade de formação do éster depende do catalisador, da temperatura e da concentração e natureza do ácido carboxílico e do álcool usados. A reactividade dos álcoois por ordem decrescente é: primários > secundários > terciários [10]. Por outro lado quanto maior a cadeia linear menor a reactividade do álcool [2]. No que se refere aos ácidos carboxílicos quanto menor a cadeia linear maior a reactividade e ácidos carboxílicos de cadeia linear reagem mais rapidamente que os ácidos ramificados [7]. Em especial a existência de ramificações na posição α , isto é, carbono vicinal ao grupo COOH diminui a velocidade de esterificação [7]. A presença de grupos volumosos na proximidade dos centros activos, quer no álcool quer no ácido, reduz a velocidade de esterificação devido a impedimentos estereoquímicos [10-12].

Embora a esterificação possa ocorrer na ausência de catalisador, a reacção não catalisada é extremamente lenta, visto que depende da velocidade de autoprotólise do ácido carboxílico [13]. A reacção pode ser acelerada por catálise ácida, homogénea ou heterogénea. Quando se usa um catalisador ácido de Bronsted ou Lewis [14] a esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois é conhecida por esterificação de Fischer-Speier [11].

O mecanismo da esterificação de Fischer-Speier, representado na Figura II.4., processa-se segundo vários passos [12]:

- (1) o ácido carboxílico recebe um protão proveniente do ácido forte utilizado como catalisador;
- (2) o ataque do álcool origina um intermediário tetraédrico com dois grupos hidroxilo equivalentes;
- (3) após uma troca de protão (tautomerismo) um dos grupos OH é eliminado;
- (4) finalmente ocorre a transferência do protão para uma base originando assim o éster.

Exemplos de catalisadores homogéneos do tipo ácido de Bronsted são os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl), iodídrico (HI) [2], benzeno sulfónico [15], metanossulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$) [16] e *p*-toluenossulfónico (*p*-TsOH) [11]. Exemplos de ácidos de Lewis utilizados em esterificação são o Sn-octanoato (bis(2-etilhexanoato) de estanho) [14] e trifluoreto de boro [15].

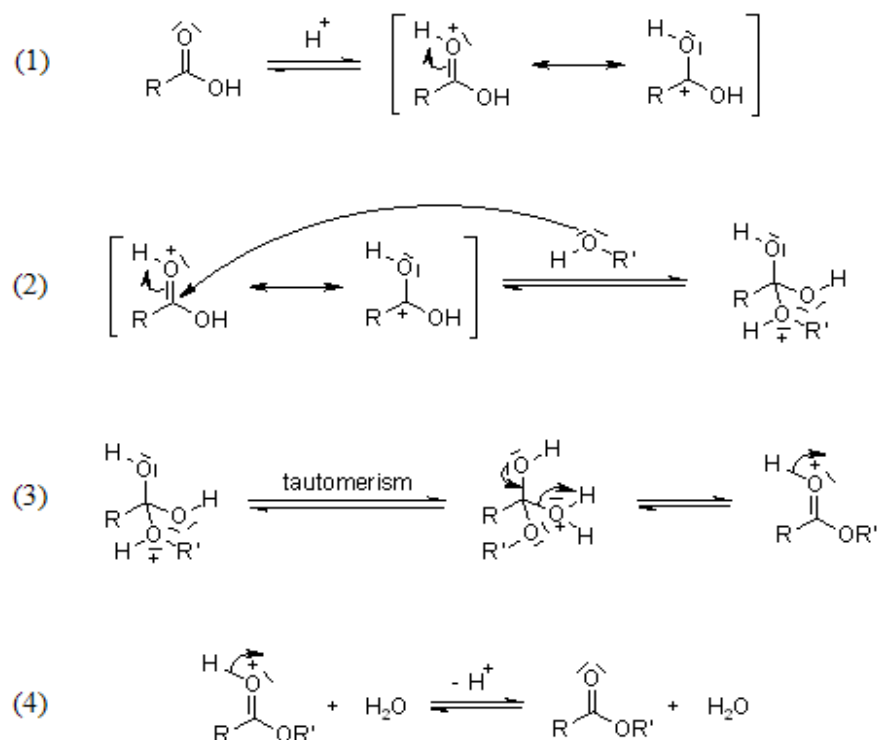


Figura II.4. Mecanismo da reacção de esterificação de Fischer [17].

Os processos clássicos com base na catálise homogénea (tipicamente com H_2SO_4 e HCl) apresentam desvantagens económicas e ambientais, devido à necessidade de separar e neutralizar o ácido após conclusão da reacção [7, 15, 18]. Outra desvantagem é a baixa selectividade podendo ocorrer reacções secundárias, como, por exemplo, formação de cloretos de alquila, desidratação de álcoois, isomerização e polimerização [15]. Quando se utiliza ácido sulfúrico como catalisador a contaminação do éster resultante com enxofre é outra desvantagem [19]. A utilização de catalisadores do tipo ácido de Lewis também não traz vantagens, porque estes contêm metais, que necessitam de ser removidos com cuidado após a reacção [14]. Esta remoção pode ser feita por adsorção com argila, o que leva à formação de grandes quantidades de resíduos [14].

A alternativa é a utilização de catalisadores heterogéneos, que podem ser facilmente separados da mistura por filtração, regenerados e reutilizados [3, 14, 15, 18]. Existe assim uma diminuição dos resíduos formados e do impacto ambiental do processo químico [19]. Adicionalmente, a utilização de um catalisador ácido sólido reduz a corrosão do equipamento do processo (tubagens, válvulas, colunas e reactores) [15, 18]. Estas

vantagens aumentaram a atenção dedicada a este tipo de catalisadores nos últimos anos, existindo actualmente diferentes tipos de sólidos ácidos, tal como se apresenta na Tabela II.2.

Tabela II.2. Exemplos de catalisadores sólidos ácidos utilizados em reacções de esterificação.

Tipo de catalisador ácido sólido	Nome	Ref
Resinas de permuta iónica	Amberlyst 15	[2, 13, 20-23]
	Amberlite IR-120	[24, 25]
	Dowex 50W	[26]
	Indion 130	[25, 27]
	Nafion	[19]
	Smopex-101	[2, 20]
Materiais micro e mesoporosos	H-USY-20	[20]
	H-BETA	[20]
	H-MOR	[20]
	H-ZSM-5	[20, 28]
	MCM-41	[14, 29]
Enzimas	Lipase imobilizada, cristais reticulados, enzimas liofilizadas.	[30]
Outros	Sulphated ZrO ₂	[20]
	Niobium acid Nb ₂ O ₅	[20]
	HPAs suportados 15% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Nb ₂ O ₅ , ZrO ₂ , TiO ₂	[8]
	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	[8]

No presente trabalho a atenção centrou-se nas resinas de permuta iónica, utilizadas com sucesso em esterificações em fase líquida [20], por incrementarem a velocidade de reacção e manterem a actividade aproximadamente constante durante um longo período de operação [3]. No ponto seguinte será feita uma revisão detalhada sobre as resinas de permuta iónica.

II.2.1 Esterificação com resinas de permuta iónica

Resinas são polímeros orgânicos que resultam da polimerização de uma única molécula (monómero) ou, alternativamente, da copolimerização de duas moléculas de natureza

diferente (monómeros diferentes). A natureza e a quantidade relativa das espécies que constituem o polímero, assim como o tamanho da cadeia influenciam as propriedades da resina [31]. Por exemplo, para uma resina constituída por estireno e divinilbenzeno, uma maior quantidade de divinilbenzeno (agente reticulante) utilizada na sua formulação torna-a mais rígida [31]. A actividade catalítica destas resinas advém da incorporação de grupos funcionais na matriz do polímero, funcionando este como suporte [31]. Os grupos funcionais podem ser de natureza ácida, básica, redox ou complexos metálicos (metais de transição) [31]. O desempenho da resina depende: do grau de reticulação, da concentração e força dos centros activos, da porosidade, do tamanho e estrutura do poro (limitam o acesso dos reagentes) e da área superficial específica da resina [5]. Algumas das vantagens e desvantagens da utilização de resinas em catálise estão apresentadas na Tabela II.3:

Tabela II.3. Vantagens e desvantagens resultantes da utilização de resinas de permuta iónica.

Vantagens	Ref	Desvantagens	Ref
Fácil separação dos produtos	[31]	Pouca resistência ao atrito e abrasão	[31]
Ausência de corrosão no equipamento		Desactivação resultante de troca iónica com catiões solúveis	
Ausência de resíduos resultantes da utilização de ácidos solúveis		Dessulfuração na presença de água	
Tempos de vida longos		Falta de estabilidade a temperaturas elevadas ~130°C	
Eficientes		Libertação de pequenos fragmentos de baixa massa molecular, contaminando os produtos	
Desenvolvimento nos últimos anos de variantes com sítios activos fortes e elevada área específica	[18]	Área específica reduzida	[15]

Exemplos de resinas de permuta iónica utilizadas na esterificação estão apresentadas na tabela Tabela II.2. À excepção da resina Nafion, todas as resinas possuem uma matriz de poli(estireno-co-divinilbenzeno). Uma resina frequentemente utilizada é a resina altamente reticulada de poli(estireno-co-divinilbenzeno) funcionalizada com grupos sulfónicos Amberlyst 15 (Rohm and Haas) [21], cuja estrutura se mostra na Figura II.5. Esta resina é não só aplicada em reacções de esterificação, como também alquilações e

eterificações [32]. As principais características físicas e químicas desta resina estão compiladas na Tabela II.4. Pode verificar-se que a Amberlyst 15 apesar de não resistir a temperaturas muito elevadas, comparativamente a outros catalisadores, é uma boa alternativa para reacções a serem conduzidas em condições moderadas [8].

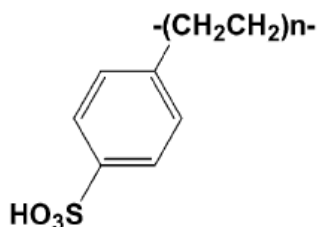


Figura II.5. Unidade de repetição da resina ácida Amberlyst 15 [19]

Tabela II.4. Características do catalisador Amberlyst 15 (Rohm and Haas).

Esqueleto	estireno-divinilbenzeno	Ref
Tipo	Ácido forte	[21]
Estrutura	Macroreticular	
Grupos funcionais	Grupos sulfónicos (SO ₃ H)	
Forma iónica	Protónica	
Grau de reticulação	20 %	
Diâmetro (d_p)	0,35 – 1,2 mm	
Porosidade (ϵ)	0,36	
Concentração centros activos	4,53 meq/g	
Densidade (ρ_p)	1410 kg/m ³	
Área superficial específica	53 m ² /g	[32]
Diâmetro de poro (d_{poro})	300 Å	
Tortuosidade (τ)	4,9	[33, 34]
Temperatura máxima de operação	120 °C	[32].

A actividade catalítica da Amberslyst 15 é razoável, mantendo-se constante ao longo de várias utilizações, registando-se apenas um pequeno decréscimo na conversão [3]. Apresenta valores da função de acidez de Hammet (H_0) próximos de 2,2, sendo a referência o ácido sulfúrico a 40 e 100% com valores de 2,4 e 12,3 respectivamente [19]. Esta resina, apesar de não possuir uma acidez muito elevada, contém um número elevado de centros activos, que é cerca de cinco vezes superior ao das resinas do tipo Nafion

fortemente ácidas (H_0 de 11 a 13), como se pode verificar na Tabela II.5 [19]. Reacções como a esterificação, que não requerem uma forte acidez por parte do catalisador, apresentam elevada actividade quando se usam resinas baseadas no estireno com menor força ácida mas com grande densidade de centros ácidos [19]. O aspecto poroso é visível na Figura II.6, o qual permite o acesso fácil de reagentes líquidos ou gasosos até aos catiões de hidrogénio localizados no interior da partícula [32].

Tabela II.5. Propriedades das resinas Amberlyst 15 e Nafion [19, 32].

Catalisador	Área superficial específica (m^2/g)	Volume específico de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacidade (meqH^+/g)	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)	H_0
Amberlyst® 15	53	0,35	4,8	120	-2,2
Nafion®-NR50	0,02	Não poroso	0,9	280	-12
Nanocompósito Nafion®/sílica	200	0,7	0,15	280	> -12

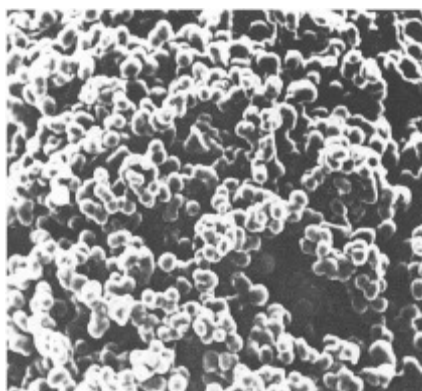


Figura II.6. Imagem da estrutura macroreticulada da Amberlyst 15 obtida por SEM (Microscopia electrónica de varrimento) ($\times 100$) [19].

As primeiras gerações de resinas utilizadas em reacções de esterificação permitiam o fácil acesso de álcool ao interior da partícula de catalisador com relativa exclusão do ácido, favorecendo a desidratação do álcool e consequente formação de éter [19]. Para os catalisadores mais recentes, como o Amberlyst 15, a maioria dos centros activos são acessíveis em toda superfície (interna/externa) a ambos os reagentes, permitindo que a reacção de esterificação ocorra mais rapidamente com menor extensão da eterificação [19]. Em termos de posicionamento dos centros activos (grupos de SO_3H) nas micropartículas,

cerca de 5% estão localizados na superfície externa das micropartículas e os restantes no seu interior [22].

A reacção de esterificação do ácido acético com metanol utilizando Amberlyst 15 como catalisador foi estudada avaliando-se a existência de limitações difusionais externas e internas [22, 23]. A esterificação do ácido acético com diferentes álcoois na presença de Amberlyst 15 também foi investigada com o objectivo de determinar os parâmetros cinéticos necessários para a simulação de destilação reactiva [3, 13, 23]. Esta resina foi igualmente utilizada no estudo da reacção de esterificação de ácido acético com etanol num reactor com membrana (não catalítica) acoplada [15, 35].

Dois factores que influenciam negativamente o desempenho da resina são a agitação deficiente da mistura reaccional e o diâmetro da partícula. Uma forma de avaliar as limitações difusionais externas decorrentes da agitação deficiente é conduzir a reacção a diferentes velocidades de agitação para identificar aquela à qual se anula o filme.

A velocidade de reacção pode também depender do diâmetro da partícula de catalisador. Num grão de catalisador poroso como o Amberlyst 15 existem dois tipos de superfícies expostas, a superfície externa de menor valor e a interna de valor mais elevado, que para esta resina é de $53 \text{ m}^2/\text{g}$ [32]. Para os catalisadores em que os reagentes e produtos consigam difundir facilmente através dos seus poros toda a partícula está acessível, não existindo limitações difusionais internas à transferência de massa [36]. Ao existir dificuldades difusionais ou, alternativamente, no caso de catalisadores muito activos com partículas relativamente grandes, as limitações difusionais internas podem surgir influenciando a velocidade global observada a que se processa a reacção [36].

Para se diagnosticar a existência de limitações difusionais internas devem usar-se partículas de catalisador de diferentes diâmetros, mantendo-se as restantes condições de operação. O efeito das limitações difusionais internas numa partícula de catalisador pode ser quantificado com base no factor de eficiência η , definido como a razão entre a velocidade observada e a velocidade avaliada nas condições de superfície [22]. No caso a esterificação do ácido acético com etanol, a resistência à difusão interna em partículas de Amberlyst 15 comercial é geralmente pequena por causa dos pequenos diâmetros das partículas e dos seus macroporos [13, 22].

Independentemente das conclusões de outros estudos, os efeitos difusionais externos e internos foram estudados neste trabalho, de forma a conhecer o seu impacto e determinar a constante cinética verdadeira da reacção.

II.2.2 Limitação termodinâmica da conversão

Tal como se referiu atrás a reacção de esterificação de um álcool com um ácido carboxílico é reversível. A reacção inversa de hidrólise do éster ocorre na presença de um ácido ou base ou por efeito térmico. Na presença de uma base é obtido o ácido carboxílico sob a forma de sal enquanto na presença de um ácido forte é regenerado o ácido carboxílico correspondente [10]. Esta reversibilidade da reacção representa uma desvantagem quando se quer produzir o éster directamente a partir do ácido. Contudo, por ser um processo directo tem a vantagem de envolver apenas uma operação comparativamente à síntese indirecta via cloreto de ácido, que envolve duas etapas (a síntese do halogeneto de acilo e a esterificação propriamente dita) [10].

De uma forma geral, ésteres cuja constante de equilíbrio seja inferior à unidade não são preparados por reacção directa do álcool com o ácido orgânico, preferindo-se a síntese via anidrido ácido ou halogenetos de acilo [5]. Uma vez que para a esterificação do ácido acético com etanol a constante de equilíbrio termodinâmica é $K(25^{\circ}\text{C})=14,92$ (ver Tabela V.3), conclui-se que a esterificação directa é viável.

De forma a deslocar o equilíbrio da esterificação no sentido da formação dos produtos existem basicamente dois métodos: a utilização de um dos reagentes em excesso e a remoção selectiva da água à medida que se forma.

A utilização de um dos reagentes em excesso é um método clássico para deslocar o equilíbrio [3, 11]. Geralmente o componente mais barato é utilizado em excesso, mas dado que o passo limitante da reacção envolve ataque do grupo carboxilo pelo álcool (Figura II.4, passo (2)), opta-se muitas vezes por usar um excesso de álcool [35]. Este método não é economicamente vantajoso porque o reagente em excesso tem de ser posteriormente recuperado e reciclado ao reactor [3, 15].

Alternativamente para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, procede-se à remoção selectiva da água formada, recorrendo-se: i) à destilação azeotrópica com benzeno ou tolueno. Este processo envolve consumos energéticos elevados e risco de contaminação ambiental [15]; ii) à destilação reactiva, em que a separação dos componentes é realizada

em simultâneo com a reacção química na coluna. Apesar de ser energeticamente exigente, a destilação reactiva é uma técnica também adoptada [3]; iii) à utilização de materiais adsorventes, por exemplo partículas de zeólito A [36-38]; iv) à utilização de membranas que permitem a remoção selectiva por permeação de um ou mais produtos da mistura da reacção [39].

II.3. Utilização de membranas zeolíticas

A remoção de água com membranas pode ser utilizada para deslocar o equilíbrio da reacção de esterificação no sentido dos produtos. Neste trabalho pretende-se analisar o desempenho de membranas zeolíticas de titanossilicato ETS-10 (Engelhard Titanosilicate Structure 10) e de zeólito 4A na pervaporação da água da mistura reaccional. Para isso conduziu-se uma experiência simples no laboratório com zeólitos 3A e 4A e modelou-se um reactor acoplado a membranas de ETS-10 e zeólito 4A, usando dados da literatura.

Membranas de ETS-10 revelaram-se adequadas para a remoção de água por pervaporação em misturas de etanol/água [40] e água/ácido acético [41]. Membranas de zeólito 4A foram já estudadas na separação de misturas etanol/água [37, 42] e também em sistemas híbridos de reacção com pervaporação [35, 43]. A esterificação de ácido acético com etanol acoplada com separação em membrana zeolítica foi estudada com membranas de zeólito T [44], modernite [35] e zeólito A [37, 42].

Os reactores de membrana têm sido extensamente investigados, tanto a nível teórico como experimental, para reacções no estado gasoso. Contudo, estudos em fase líquida são mais escassos, devido à baixa selectividade e resistência a solventes de algumas membranas [39]. De um modo geral o interesse na aplicação de membranas tem aumentado nos últimos anos, como se demonstra pelo número de publicações científicas e patentes apresentado na Figura II.7 [45].

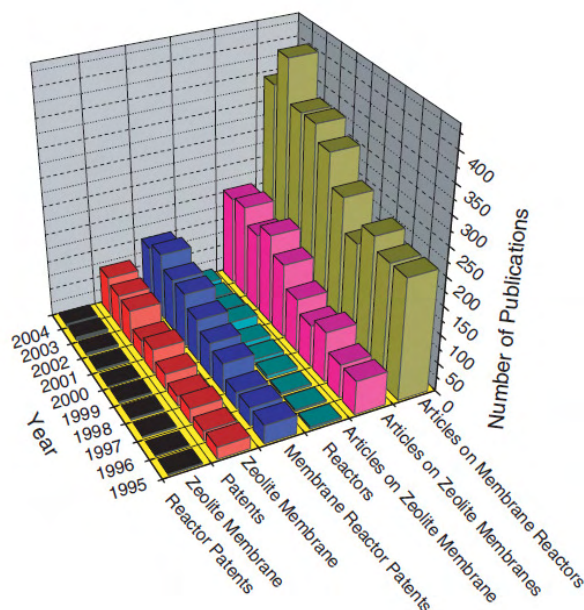


Figura II.7. Publicações relativas a estudos com membranas.[45]

A utilização de membranas num processo híbrido de reacção/separação depende do material utilizado na produção das membranas, visto que condiciona a sua resistência à temperatura [35]. As membranas inorgânicas zeolíticas em particular, têm a capacidade de suportar temperaturas mais elevadas em comparação com membranas poliméricas [35, 46], além de serem não tão intumescíveis, mais resistentes à acidez do meio, ao efeito de solventes fortes e eficazes na separação de água e álcoois por pervaporação [35, 46].

A selectividade à permeação depende do tamanho relativo das moléculas e do poro da membrana, da natureza química das moléculas, do material que constitui a membrana e das suas propriedades de adsorção [45].

Os zeólitos apresentam uma estrutura porosa bem definida, com poros de dimensões próximas às das moléculas orgânicas e carácter hidrofílico, o que lhes confere capacidade de adsorção selectiva e funções de peneiro molecular [35, 46, 47]. As propriedades de adsorção e o tamanho do poro do zeólito podem ser manipulados, por exemplo por permuta aniónica ou por tratamento térmico [47]. A membrana de ETS-10 apresenta microporos de dimensões (0,49×0,76) nm enquanto o zeólito 4A possui aberturas de dimensão característica (0,42 nm) [37] e as moléculas de água e de etanol têm diâmetros cinéticos de 0,265 nm e 0,43 nm respectivamente [48]. Recordando que a função de peneiro molecular por parte da membrana ocorre quando o tamanho das “janelas” dos poros é similar às dimensões das moléculas [45], ambas as membranas permitem a

passagem da água, mas prevê-se que o ETS-10 tenha uma permeação mais elevada do etanol do que o zeólito 4A [48]. Em ambos os casos a separação da água poderá resultar da adsorção selectiva da água nos poros do zeólito ou em pequenos defeitos existentes entre cristais vizinhos, inibindo a permeação do álcool [48].

II.3.1 Estrutura e Propriedades do ETS-10

Os titanossilicatos representam um novo grupo de materiais zeolíticos bastante interessante com carácter hidrofílico [40]. Estes sólidos são resultado da combinação das estruturas octaédrica do TiO_6 e tetraédrica do SiO_4 [47]. ETS-4 e o ETS-10 são dois novos tipos de materiais zeolíticos microporosos com aplicações em membranas, o primeiro com um tamanho de poro entre 0,3 e 0,4 nm e o segundo poro com dimensões 0,49×0,76 nm [40, 47, 49]. A estrutura do poro de ETS-10 tem 12 anéis em todas as três dimensões, conferindo excelentes características de difusão a este material [50]. A estrutura tetragonal do ETS-10, de composição ideal $\text{M}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$) [51] está representada na Figura II.8.

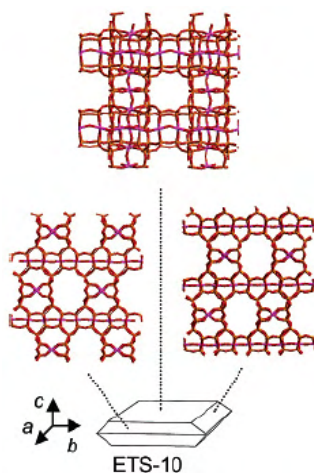


Figura II.8. Estrutura tetragonal do ETS-10 [51]

A acidez e a actividade catalítica ácida do ETS-10 é tida como modesta e o seu carácter básico é conhecido [52, 53]. A sua capacidade básica foi determinada com a reacção teste de conversão do isopropanol realizada à temperatura 400°C [52, 54] e pela decomposição do metanol à temperatura 340°C [52, 55]. Este material é utilizado também como catalisador básico na acilação de álcoois [56] à temperatura 120°C, no entanto estas reacções são conduzidas a temperaturas superiores às normalmente utilizadas em processos

de esterificação, descartando a ocorrência de possíveis reacções paralelas. A ocorrência de transesterificação devido à actividade desde material básico também não terá impacto na reacção, visto que a transesterificação do Acetato de Etilo formado e o Etanol ainda por reagir, resulta na formação de Acetato de Etilo (Figura II.2).

II.3.2 Estrutura e Propriedades do Zeólito A

O aluminossilicato zeólito A é um material hidrofílico com características interessantes para aplicação em membranas [37]. A forma sódica com a fórmula $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma abertura da janela do poro $\sim 4\text{\AA}$ (zeólito 4A), por outro lado a substituição na estrutura dos iões sódio por catiões potássio com a fórmula $\text{K}_n\text{Na}_{12-n}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ permite obter aberturas de dimensão $\sim 3\text{\AA}$ (zeólito 3A) [57, 58].

O tamanho da janela do poro nos zeólitos 3A e 4A comparativamente à forma e tamanho das moléculas confere-lhes propriedades de permeação e adsorção, conseguindo difundir através da membrana as moléculas de dimensão inferior a estas janelas [31, 36]. Na Figura II.9 apresenta-se a estrutura da unidade de repetição do zeólito A.

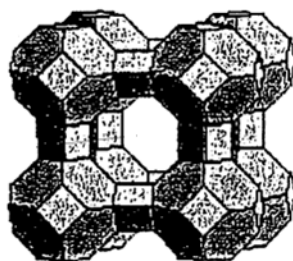


Figura II.9. Unidade de repetição do zeólito A [37]

Saliente-se que as membranas de zeólito A são muito eficientes na remoção de água com factores de separação da ordem 10000 [48]. No entanto, a falta de estabilidade química das membranas de zeólito A em meios ácidos ou moderadamente ácidos, poderá impossibilitar o seu uso na remoção de água em reacções de esterificação [31, 48]. A utilização de membranas com um maior teor de sílica, logo maior estabilidade em meios ácidos, envolve um compromisso entre hidrofildade e estabilidade ácida [48]. O efeito da razão Si/Al das membranas zeolíticas usadas para a remoção de água em misturas de compostos orgânicos por pervaporação é apresentado na Tabela II.6

Tabela II.6. Desempenho na pervaporação de membranas de zeólito água/etanol (10/90 wt. %), $T=348$ K. [44]

Membrana Zeólito	Razão Si/Al	Fluxo Q (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	Factor de separação α
A	1	2,15	10000
X	1,3	0,89	360
Y	1,9	1,59	130
T	3,6	0,81	830
T	3,6	0,60	4400

II.3.3 Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membranas com aplicação na desidratação de solventes orgânicos, remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas e separação de misturas orgânicas anidras [59].

A membrana actua como barreira entre uma fase líquida e uma fase gasosa, ocorrendo transferência de massa selectiva através dela do líquido para o gás [60]. O processo envolve permeação através da membrana com evaporação do lado do permeado [48], onde a energia necessária para a vaporização é fornecida com a alimentação líquida, através do gás de arrasto ou directamente por aquecimento da membrana [59].

Os reactores de membrana operando em condições de pervaporação são atractivos para esterificações limitadas pelo equilíbrio [35, 60]. Ao contrário da destilação a separação não está limitada pela volatilidade relativa dos componentes [35, 48]. Por outro lado, em condições de pervaporação só o permeado muda de fase, havendo assim um consumo menor de energia [35, 48]. A título de exemplo apresenta-se na Tabela II.7 uma comparação entre diferentes técnicas para a desidratação de etanol [46].

Tabela II.7. Comparação energética dos processos de desidratação de etanol [46].

Purificação (wt. %)	Energia (kJ/kg etanol)	Processo
8,0–99,5	10376	Destilação
95,0–99,5	3305	Destilação Azeotrópica
95,0–99,5	423	Pervaporação

Num reactor de membrana esta pode ser mergulhada directamente na mistura reaccional, tal como se representa na Figura II.10a, ou alternativamente estar inserida num circuito externo (Figura II.10b). A fracção que atravessa a membrana, designada por permeado, é recolhida sobre a forma de vapor [39], usando-se vácuo ou um gás de arrasto (Figura II.11) para aumentar a força directriz [39]. A utilização de vácuo permite a recolha do permeado puro enquanto que o uso de gás de arrasto requer um processo de separação adicional [59].

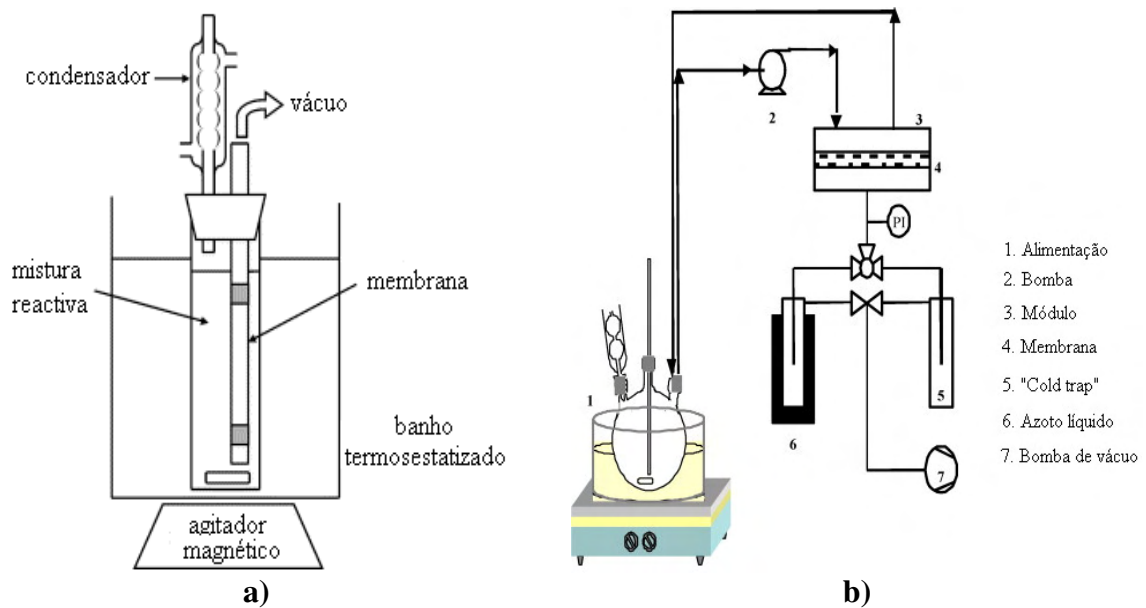


Figura II.10. (a) Membrana mergulhada directamente na mistura reaccional [44]; (b) Membrana inserida num circuito externo [18].

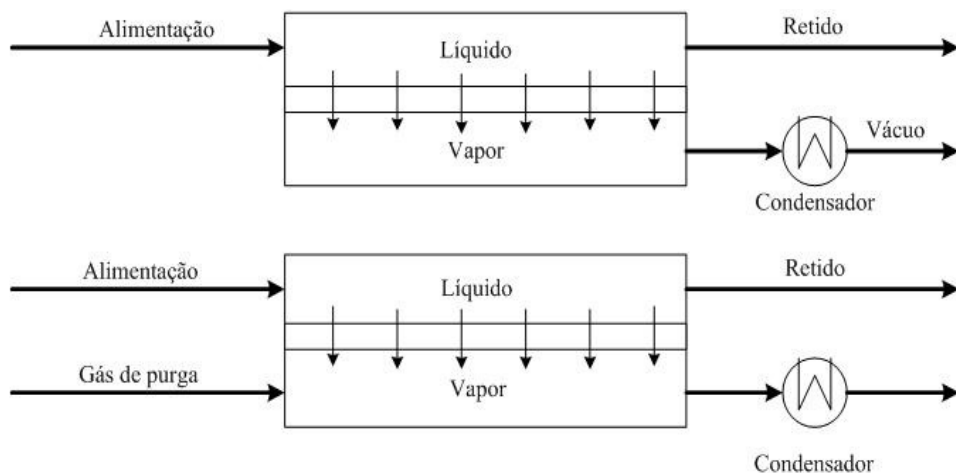


Figura II.11. Representação esquemática de dois sistemas de pervaporação com recurso a vácuo ou gás de arrasto [59].

A força directriz para a transferência de massa é o gradiente de potencial químico através da membrana [48, 59]. O aumento da força directriz pode ser conseguido por aumento da temperatura da alimentação, diminuição da pressão do lado do permeado e ainda por diminuição da temperatura no condensador de recolha do permeado [60].

O desempenho e eficiência da membrana utilizada na pervaporação são avaliados tendo em conta dois parâmetros importantes: o fluxo de permeado e o factor de separação (selectividade) [44, 59]. O fluxo de permeado é a quantidade de componente da mistura que permeia a membrana por unidade de área e por unidade de tempo. O factor de separação, α , é a razão entre as fracções dos componentes no lado do permeado (y_w/y_o) e no lado da alimentação (x_w/x_o) [42, 44]:

$$\alpha = \left(\frac{y_w}{y_o} \right) / \left(\frac{x_w}{x_o} \right), \quad W = \text{água}; O = \text{orgânico} \quad \text{II.1}$$

Quando $\alpha=1$ nenhuma separação ocorre e quando $\alpha \rightarrow \infty$ a membrana é totalmente selectiva [59]. No caso particular da pervaporação da mistura água/etanol com uma membrana de ETS-10 observa-se que o fluxo de água e a selectividade aumentam com a temperatura (Figura II.12) [40].

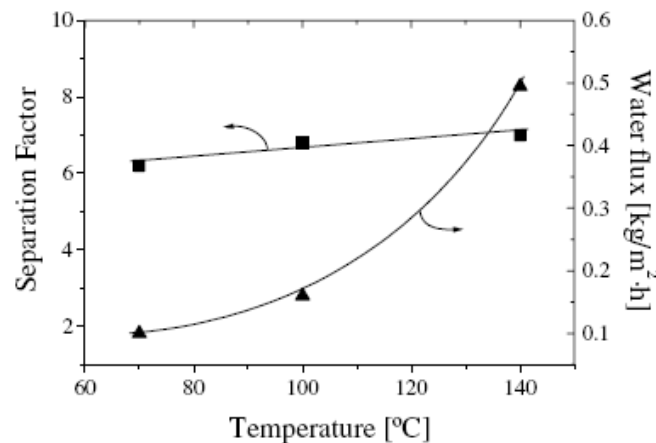


Figura II.12. Factor de separação e fluxo de água em função da temperatura na pervaporação de misturas de água/etanol (10/90 wt. %) numa membrana de ETS-10 [40].

Quanto à influência da composição da alimentação, para membranas de zeólito 4A [42] e de modernite [48], observou-se uma redução no fluxo de água e um aumento do

fluxo de álcool e do factor de separação com o aumento da concentração de álcool na alimentação.

A concentração de uma espécie dependerá de um compromisso entre a velocidade de formação por reacção e a sua velocidade de remoção por permeação [18]. Para além da actividade do catalisador e da selectividade da membrana, um parâmetro fundamental é a razão entre a área da membrana e o volume de mistura reaccional (S_m/V) [18, 61]. Um aumento desta razão pode representar um aumento de produção e tornar o processo viável [18, 61], como se verá mais à frente nas Figuras V.11 e V.12.

III. Modelação

Neste capítulo apresenta-se uma descrição da modelação efectuada nesta tese. Começa-se pela expressão da lei de velocidades e o equilíbrio químico passando-se à modelação do reactor descontínuo. Seguidamente derivam-se equações analíticas para o factor de eficiência de reacções equilibradas de segunda ordem, para partículas de catalisador de geometrias plana e esférica. O transporte de massa baseia-se nas equações de Maxwell-Stefan. Termina-se com a modelação de um reactor descontínuo acoplado com um módulo de membranas de pervaporação.

III.1. Lei de velocidades da reacção de esterificação

A reacção de formação do acetato de etilo pode ser representada pela equação química:



onde A representa o ácido acético, B o etanol, C o acetato de etilo e D a água. A velocidade de reacção traduz-se por:

$$r = k_{\text{dir}} \left(a_A a_B - \frac{1}{K} a_C a_D \right) \quad \text{III.2}$$

onde k_{dir} é a constante cinética da reacção no sentido directo, a_j é a actividade do componente j e K é a constante de equilíbrio termodinâmica. A actividade corresponde ao produto da fracção molar, x_j , pelo coeficiente de actividade em convenção simétrica, γ_j :

$$a_j = x_j \times \gamma_j \quad \text{III.3}$$

Nesta dissertação, os coeficientes de actividade das quatro espécies envolvidas foram calculados pelo método de contribuição de grupos de UNIFAC. De acordo com este modelo os coeficientes de actividade dependem simultaneamente da temperatura e do vector composição (x) da mistura:

$$\gamma_j = \gamma_j(x, T) \quad \text{III.4}$$

III.2. Equilíbrio químico

Uma reacção química genérica pode ser traduzida matematicamente pela equação:

$$0 = \sum v_j A_j, \quad \text{III.5}$$

onde v_j é o coeficiente estequiométrico da molécula A_j , tomado como negativo se for um reagente e positivo se for um produto da reacção. Adoptando esta notação, a constante de equilíbrio termodinâmica correspondente é:

$$K \equiv \prod a_j^{v_j} = \prod x_j^{v_j} \times \prod \gamma_j^{v_j} = K_x \times K_\gamma \quad \text{III.6}$$

onde se introduziram, por extensão, as definições seguintes:

$$K_x \equiv \prod x_j^{v_j} \text{ e } K_\gamma \equiv \prod \gamma_j^{v_j}. \quad \text{III.7}$$

Por outro lado, K pode calcular-se a partir da energia livre de Gibbs padrão da reacção, ΔG_r° , por:

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{R_g T} \quad \text{III.8}$$

A constante de equilíbrio é apenas função da temperatura, sendo essa dependência traduzida pela equação de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{R_g T^2} \quad \text{III.9}$$

onde R_g é a constante universal dos gases ideais e ΔH_r é a entalpia da reacção à temperatura T , que pode ser calculada a partir do seu valor à temperatura referência, T_0 , conhecendo-se as capacidades caloríficas a pressão constante, $c_{p,j}$, das várias espécies:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^\circ + \Delta c_{p,r}(T - T_0) \quad \text{III.10}$$

$$\Delta c_{p,r} = \sum_j v_j c_{p,j} \quad \text{III.11}$$

A conversão de equilíbrio, X_{eq} , de um sistema reaccional depende apenas da temperatura e do vector composição inicial, sendo calculada pela equação III.6. Como os coeficientes de actividade são função da composição (ver equação III.4), o cálculo implica

um método iterativo. Mostra-se na Figura III.1 o algoritmo programado em Matlab neste trabalho.

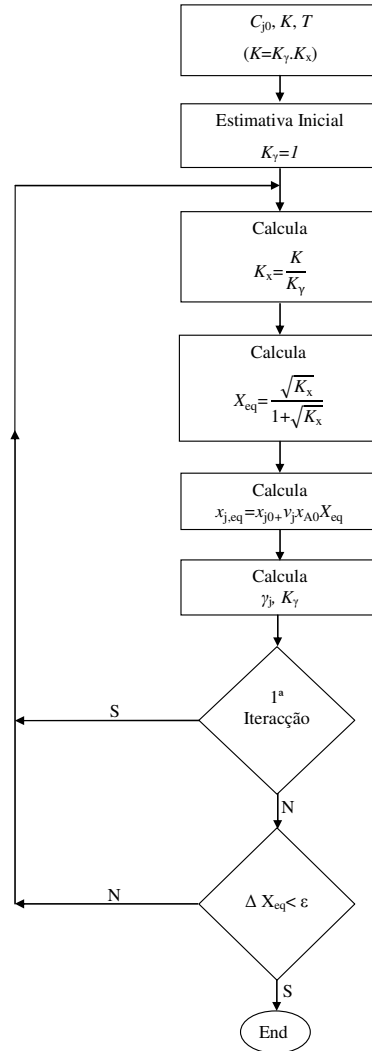


Figura III.1. Algoritmo utilizado no cálculo da conversão de equilíbrio para o caso de alimentação equimolar ($\theta_B = 1$).

III.3. Modelação do reactor

A esterificação do ácido acético com etanol em Amberlyst 15 foi conduzida num reactor fechado com agitação. Todavia, como se foram retirando amostras ao longo das experiências, este foi modelado como semi-contínuo para incluir a variação de volume da mistura. A amostragem foi traduzida pela existência de um efluente contínuo com caudal volumétrico Q . Assim, os balanços materiais global e à espécie j são:

$$0 = Q + \frac{dV}{dt} \quad \text{III.12}$$

$$0 + \eta r_{j,s} W = Q C_j + V \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{dV}{dt} \quad \text{III.13}$$

onde V representa o volume de mistura, t o tempo de reacção, η o factor de eficiência, $r_{j,s} = \nu_j r_s$ a velocidade de reacção do componente j nas condições da superfície, W a massa de catalisador e C_j a concentração molar de j . Combinando os dois balanços materiais, vem:

$$0 + \eta r_{j,s} W = V \frac{dC_j}{dt} \quad \text{III.14}$$

Se a agitação for suficiente para se destruir o filme à volta da partícula de catalisador (o que se garantiu neste trabalho) as concentrações à superfície igualam as do seio da mistura reaccional, omitindo-se neste caso o índice s .

Tendo em conta a estequiometria da reacção de esterificação, dos quatro balanços materiais que podem ser escritos obtêm-se as relações:

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_A}{dt}; \quad \frac{dC_C}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}; \quad \frac{dC_D}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} \quad \text{III.15}$$

que podem ser integradas desde que se conheçam as concentrações iniciais do sistema, C_{j0} . Para alimentação equimolar de A e B, obtêm-se:

$$\begin{aligned} C_B &= C_A - C_{A0} + C_{B0} \\ C_C &= C_{A0} - C_A \\ C_D &= C_{A0} - C_A \end{aligned} \quad \text{III.16}$$

A fracção molar de cada um dos componentes, necessária ao cálculo dos coeficientes de actividade, pode agora determinar-se a partir da sua definição:

$$x_j = \frac{C_j}{\sum_j C_j} \cong \frac{C_j}{C_{A0} + C_{B0}} \quad \text{III.17}$$

A evolução da reacção no tempo pode ser determinada resolvendo-se numericamente as equações diferenciais III.12 e III.14 ($j=A$) juntamente com as relações algébricas III.16 e a lei de velocidades III.2. O factor de eficiência será abordado a seguir.

III.4. Factor de eficiência

O factor de eficiência (η) é uma grandeza introduzida para quantificar o impacto das limitações difusionais internas sobre a velocidade da reacção, definindo-se como o cociente entre a velocidade de reacção observada (r_{obs}) e o seu valor nas condições da superfície (r_s), ou seja $\eta \equiv r_{\text{obs}}/r_s$. Conhecendo-se o perfil de concentrações na partícula de catalisador, r_{obs} determina-se a partir do fluxo à superfície. Para uma placa plana de catalisador com semi-espessura L será:

$$\eta \equiv \frac{r_{\text{obs}}}{r_s} = \frac{D_{\text{ef,A}} \left(\frac{dC_A^p}{dz} \right)_{z=L}}{\rho_p r_s L} \quad \text{III.18}$$

onde $D_{\text{ef,A}}$ é a difusividade efectiva da molécula A nos poros do catalisador. Para reacção irreversível de 1ª ordem, η calcula-se em função do módulo de Thiele, ϕ , de acordo com:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad \text{III.19a}$$

$$\phi \equiv L \sqrt{k'_{\text{dir}} / D_{\text{ef,A}}} \quad \text{III.19b}$$

onde k'_{dir} vem referido a concentrações. No caso de partícula esférica de raio R_p , a expressão resultante é:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad \text{III.20a}$$

$$\phi \equiv R_p \sqrt{k'_{\text{dir}} / D_{\text{ef,A}}} \quad \text{III.20b}$$

A abordagem comumente adoptada para estimar o factor de eficiência para diferentes cinéticas e geometrias é calcular um módulo de Thiele generalizado e substituí-lo na correspondente equação de 1ª ordem. Neste trabalho desenvolveu-se uma expressão analítica rigorosa para o factor de eficiência de reacções químicas reversíveis de 2ª ordem (ver equação III.2). Adicionalmente propôs-se um módulo de Thiele generalizado, de forma a utilizar as equações III.19 e III.20. É este o assunto em análise de seguida.

Expressões gerais do factor de eficiência e módulo de Thiele. As condições fronteira e o balanço material da espécie A num elemento diferencial de volume de um catalisador plano escrevem-se como:

$$\frac{d}{dz} \left(D_{\text{ef,A}} \frac{dC_A^p}{dz} \right) + r_A \rho_p = 0 \quad \text{III.21}$$

$$z = 0, \quad \frac{dC_A^p}{dz} = 0 \quad \text{III.21a}$$

$$z = L, \quad C_A^p = C_{A,s} \quad \text{III.21b}$$

onde C_A^p é a concentração molar de A nos poros do catalisador, $C_{A,s}$ é o seu valor à superfície e ρ_p é a massa volúmica da partícula. Manipulando e integrando a equação anterior obtém-se a derivada da concentração à superfície do catalisador que, após substituição na equação III.18, fornece a expressão fundamental para o factor de eficiência:

$$\eta = \frac{1}{L r_s \rho_p} \left[2 \int_{C_{A,z=0}^p}^{C_{A,s}} r \rho_p D_{\text{ef,A}} dC_A^p \right]^{1/2} \quad \text{III.22}$$

Perante fortes limitações difusionais, $C_{A,z=0}^p = 0$ para reacção irreversível ou $C_{A,z=0}^p = C_{A,\text{eq}}$ para reacção reversível. Atendendo a que em regime difusional puro $\eta_{\text{dif}} = 1/\phi$, tira-se

daqui uma expressão geral para o módulo de Thiele generalizado, ϕ_g , a usar com a equação III.19a:

$$\phi_g = L r_s \rho_p \left[2 \int_{C_{A,z=0}^p}^{C_{A,s}} r \rho_p D_{ef,A} dC_A^p \right]^{-1/2} \quad \text{III.23}$$

Para outra geometria qualquer, L iguala-se à razão entre o volume e a área externa da partícula, $L = V_p / A_p$. No caso de esfera, substitui-se directamente $L = R_p$ e adopta-se a equação III.20a.

Reacção de equilíbrio de 2ª ordem. No caso da reacção equilibrada de ordem dois representada pela equação III.2, a velocidade depende simultaneamente da concentração das quatro espécies. Por isso escrevem-se, para além do balanço material ao componente A (equação III.21), equações análogas para B, C e D. Genericamente:

$$\frac{d}{dz} \left(D_{ef,j} \frac{dC_j^p}{dz} \right) + v_j r \rho_p = 0 \quad , \quad j = A, B, C, D \quad \text{III.24}$$

Manipulando estas equações para eliminar o termo de reacção, obtêm-se, após integração, as concentrações de B, C e D nos poros do catalisador em função de C_A^p :

$$C_B^p = C_{B,s} + \frac{D_{ef,A}}{D_{ef,B}} (C_A^p - C_{A,s}) \quad \text{III.25}$$

$$C_C^p = C_{C,s} - \frac{D_{ef,A}}{D_{ef,C}} (C_A^p - C_{A,s}) \quad \text{III.26}$$

$$C_D^p = C_{D,s} - \frac{D_{ef,A}}{D_{ef,D}} (C_A^p - C_{A,s}) \quad \text{III.27}$$

Estas relações já podem ser substituídas na lei de velocidades, escrita em termos de concentrações, para se integrar a equação III.22 e obter uma expressão analítica para o factor de eficiência. Ora, das equações III.2, III.3 e III.6 obtém-se (dado $K_x = K_C$):

$$r = \frac{k_{dir} \gamma_A \gamma_B}{C_t^2} \left(C_A^p C_B^p - \frac{1}{K_x} C_C^p C_D^p \right) \quad \text{III.28}$$

ou seja, a constante cinética da reacção directa para concentrações é:

$$k'_{\text{dir}} = k_{\text{dir}} \gamma_A \gamma_B / C_t^2. \quad \text{III.29}$$

Finalmente, substituindo as equações III.25 a III.27 e III.29 na equação III.22 chega-se à seguinte expressão analítica do factor de eficiência para reacção reversível de 2ª ordem:

$$\eta = \frac{\left[\frac{C_{A,s}^3 - (C_{A,z=0}^p)^3}{3} \times F_1 + \frac{C_{A,s}^2 - (C_{A,z=0}^p)^2}{2} \times F_2 - \frac{C_{A,s} - C_{A,z=0}^p}{K_x} \times F_3 \right]^{1/2}}{L \sqrt{\frac{\rho_p k'_{\text{dir}}}{2 D_{\text{ef},A}}} \times \left(C_{A,s} C_{B,s} - \frac{C_{C,s} C_{D,s}}{K_x} \right)} \quad \text{III.30}$$

onde, por simplicidade, se definiram as funções F_1 , F_2 e F_3 como:

$$F_1 \equiv \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},B}} - \frac{1}{K_x} \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},C}} \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},D}} \quad \text{III.31a}$$

$$F_2 \equiv C_{B,s} - \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},B}} C_{A,s} + \frac{1}{K_x} \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},D}} \left(C_{C,s} + \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},C}} C_{A,s} \right) + \frac{1}{K_x} \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},C}} \left(C_{D,s} + \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},D}} C_{A,s} \right) \quad \text{III.31b}$$

$$F_3 \equiv \left(C_{C,s} + \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},C}} C_{A,s} \right) \times \left(C_{D,s} + \frac{D_{\text{ef},A}}{D_{\text{ef},D}} C_{A,s} \right) \quad \text{III.31c}$$

Note-se que o cálculo do factor de eficiência implica conhecer *a priori* a concentração no centro da partícula de catalisador, $C_{A,z=0}^p$, o que exige resolver numericamente a equação III.21. Por este motivo, pretende-se derivar uma expressão para o módulo de Thiele generalizado de forma a utilizar directamente a equação III.19a. Como em regime difusional puro $\phi_g = 1/\eta_{\text{dif}}$ e $C_{A,z=0}^p = C_{A,\text{eq}}$, chega-se a:

$$\phi_g = \frac{L \sqrt{\frac{\rho_p k'_{\text{dir}}}{2 D_{\text{ef},A}}} \times \left(C_{A,s} C_{B,s} - \frac{C_{C,s} C_{D,s}}{K_x} \right)}{\left(\frac{C_{A,s}^3 - C_{A,\text{eq}}^3}{3} \times F_1 + \frac{C_{A,s}^2 - C_{A,\text{eq}}^2}{2} \times F_2 - \frac{C_{A,s} - C_{A,\text{eq}}}{K_x} \times F_3 \right)^{1/2}}. \quad \text{III.32}$$

No caso particular de catalisador esférico, não é necessário generalizar a geometria com $L = R_p/3$ para usar a equação III.19a. Pode-se simplesmente adoptar $L = R_p$ e

utilizar a equação III.20a. No capítulo Resultados e Discussão mostra-se que as expressões analíticas aqui derivadas para placa plana e esfera reproduzem com exactidão as soluções numéricas das equações diferenciais correspondentes.

Os grupos adimensionais envolvidos no cálculo numérico do factor de eficiência são a razão das difusividades efectivas, a razão das concentrações à superfície e o módulo de Thiele para reacção de 2ª ordem, o que se mostra adimensionalizando o sistema de equações envolvido no cálculo do perfil de concentrações e factor de eficiência. Sendo assim, pode escrever-se:

$$\eta = \eta \left(\phi; \frac{C_{A,s}}{C_{B,s}}, \frac{C_{A,s}}{C_{C,s}}, \frac{C_{A,s}}{C_{D,s}}, \frac{D_{ef,B}}{D_{ef,A}}, \frac{D_{ef,C}}{D_{ef,A}}, \frac{D_{ef,D}}{D_{ef,A}} \right) \quad \text{III.33}$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{k'_{dir} C_A}{D_{ef,A}}} \quad \text{III.34}$$

III.5. Cálculo de difusividades efectivas

As difusividades efectivas, $D_{ef,j}$, dos vários componentes dentro do catalisador, que intervêm nas equações do factor de eficiência e do módulo de Thiele, calculam-se pelo modelo de Wheeler a partir dos coeficientes de difusão efectivos na mistura, $D_{ef,j}^{mix}$, da porosidade da partícula, ε_p , e da sua tortuosidade, τ :

$$D_{ef,j} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_{ef,j}^{mix} \quad \text{III.35}$$

Nesta dissertação recorreu-se à abordagem de Maxwell-Stefan (MS) para traduzir o transporte de massa, pois trata-se de misturas multicomponente concentradas. Ajustando a Lei de Fick generalizada às equações de MS obtém-se a expressão para o cálculo de $D_{ef,j}^{mix}$ em função das difusividades MS dos pares $j-i$ (\mathcal{D}_{ji}) e das composições e dos fluxos (N_j) dos n componentes da mistura [62]:

$$\frac{1}{D_{\text{ef},j}^{\text{mix}}} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \frac{x_i}{D_{ji}} \left(1 - \frac{x_j N_i}{x_i N_j} \right) \quad \text{III.36}$$

A difusividade binária de MS em mistura multicomponente concentrada pode ser estimada pela conhecida combinação dos coeficientes binários de MS a diluição infinita (expoente 0):

$$D_{ij} = (D_{ij}^0)^{(1+x_j-x_i)/2} (D_{ji}^0)^{(1+x_i-x_j)/2} \quad \text{III.37}$$

As difusividades D_{ij}^0 e D_{ji}^0 correspondem aos coeficientes de difusão moleculares a diluição infinita e foram calculados, neste trabalho, pela equação de Wilke-Chang [63], recorrendo aos dados da Tabela VIII.5 (ver Apêndice):

$$D_{ij}^0 = D_{ji}^0 = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi_j M_j)^{1/2} T}{\mu_j V_{\text{eb},i}^{0,6}} \quad \text{III.38}$$

Os índices i e j denotam soluto e solvente, respectivamente, M_j é a massa molar, φ_j o factor de associação, μ_j a viscosidade do solvente e $V_{\text{eb},i}$ é o volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição. A viscosidade exprime-se em cP e as restantes variáveis no sistema cgs.

A equação III.36 é aplicável no caso de soluções ideais, muito embora a bibliografia da especialidade não o refira frequentemente (e.g., [62]). Nesta dissertação foram utilizadas expressões corrigidas para o caso de misturas não-ideais [64], uma vez que o sistema quaternário ácido acético/etanol/acetato de etilo/água exhibe desvios importantes ao comportamento ideal (a 80°C, $K_\gamma = 3,70$):

$$\frac{1}{D_{\text{ef},j}^{\text{mix}}} = \sum_{i=1}^{n-1} D_{ji}^{-1} \frac{J_i}{J_j} \quad \text{III.39}$$

$$\frac{1}{D_{\text{ef},n}^{\text{mix}}} = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{\text{ef},k}^{-1} \frac{J_k}{J_n} \quad \text{III.40}$$

J_k é o fluxo difusional da espécie k , que neste caso coincide com o fluxo total N_k , e D_{ji} é a difusividade Fickiana do par $j-i$, calculada de acordo com o formalismo MS. Na forma matricial vem:

$$[D] = [B]^{-1}[\Gamma] \quad \text{III.41}$$

sendo:

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right) \quad \text{III.42}$$

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad \text{III.43}$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad \text{III.44}$$

e δ_{ij} representa a função δ de Kronecker. Uma vez mais, os coeficientes de actividade foram avaliados pelo método de UNIFAC.

III.6. Modelação do reactor acoplado a um módulo de membranas

Como se referiu na Revisão Bibliográfica, uma forma de se deslocar o equilíbrio químico para aumentar a conversão é remover preferencialmente um dos produtos da reacção. No caso concreto da esterificação, tal pode ser feito por remoção da água formada.

Nesta secção pretende-se modelar um reactor fechado combinado com um módulo de membrana de pervaporação, com o objectivo de se projectar a área necessária do módulo (S_m) e avaliar o impacto da permeação selectiva sobre a conversão da reacção ao longo do tempo.

A equação de balanço material em estado transiente ao componente j integra o efeito da formação por reacção química, o fluxo através da membrana, N_j , e a acumulação no sistema:

$$v_j \eta r W = N_j S_m + \frac{d(C_j V)}{dt} \quad \text{III.45}$$

O fluxo através da membrana determina-se a partir da permeância do componente $\bar{P}_{M,j}$ e da diferença de concentrações transmembranar:

$$N_j = \bar{P}_{M,j} \times (C_j - C_{j,P}) \quad \text{III.46}$$

onde o índice P identifica a condição do permeado. A equação resultante da combinação e manipulação das anteriores é:

$$v_j \eta r W = \bar{P}_{M,j} S_m (C_j - C_{j,P}) + V \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{dV}{dt} \quad \text{III.47}$$

A variação de volume decorre da permeação na membrana, pelo que:

$$\frac{dV}{dt} = -S_m \sum_{i=1}^n N_i \frac{M_B}{\rho_B} \quad \text{III.48}$$

No caso em estudo – esterificação do ácido acético com etanol e de membranas de ETS-10 e Zeólito A – considera-se a permeação de etanol e água, dados os valores dos diâmetros moleculares e dos tamanhos dos poros envolvidos. Sendo assim, nas equações III.47 e III.48 considera-se:

$$\bar{P}_{M,A} = \bar{P}_{M,C} = N_A = N_C = 0 \quad \text{III.49}$$

A permeância da água foi obtida directamente da literatura, enquanto a do etanol foi calculada a partir de valores de selectividade pela relação:

$$\alpha_{DB} = \frac{\bar{P}_{M,D}}{\bar{P}_{M,B}} \quad \text{III.50}$$

Informação pertinente para ambas as membranas é apresentada na Tabela III.1 e de forma mais detalhada na Tabela VIII.8.

Tabela III.1. Dados relativos às membranas utilizadas na modelação.

Membrana	α_{DB}^a	$\bar{P}_{M,B}^b$ (m.min ⁻¹)	$\bar{P}_{M,D}^a$ (m.min ⁻¹)	Ref
ETS-10	6,5	$3,8145 \times 10^{-6}$	$2,4794 \times 10^{-5}$	[40]
Zeólito A	$1,0 \times 10^4$	$4,7036 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-4}$	[44]

^a Valor tirado da literatura; ^b valor calculado pela equação III.50. (Ver na Tabela VIII.8 do Apêndice detalhes dos cálculos)

IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1. Estudo da reacção

A reacção de esterificação do acetato de etilo foi realizada num reactor fechado encamisado, com 250 mL de capacidade, ligado a um banho de água termostatzada (Selecta, Digiterm 100, $\pm 1^\circ\text{C}$). Equipou-se o reactor com chicanas, uma cabeça de agitação (Yellow line OST Basic) e um agitador do tipo hélice marinha, um selo de glicerina no veio de agitação e um condensador Friedrich para evitar perdas por volatilização dos reagentes e produtos. A montagem experimental está representada na Figura IV.1. Ao longo da reacção registou-se a temperatura da mistura reaccional (Termómetro de Hg, $\pm 0,1^\circ\text{C}$) e recolheram-se alíquotas ($1,00 \pm 0,015$ ml) para titulação, com recurso a um tubo de silicone guarnecido de uma ponta de micropipeta.

Numa experiência típica, aqueceu-se o banho à temperatura de operação desejada (80°C), introduziu-se uma massa rigorosa da resina Amberlyst 15wet (Rohm and Haas/Aldrich) e 82 mL de etanol (Carlo Erba, 99,8% (w/w)) no reactor, seleccionou-se a velocidade de agitação e ajustou-se a altura do agitador se necessário. Após estabilização da temperatura adicionaram-se 80 mL de ácido acético (Panreac, 99,7% (w/w)) previamente aquecido e tomou-se este instante para início da reacção (tempo zero). A medição de condutividade e do pH/E foram testadas sem sucesso como método analítico contínuo para seguir a reacção (consultar o Apêndice para o estudo condutimétrico). Assim, o grau de avanço da reacção foi determinado por titulação do ácido acético não convertido em alíquotas ($1,00 \pm 0,015$ mL), isentas de catalisador, tituladas com uma solução aferida de NaOH usando fenoftaleína como indicador.

Para estudar o efeito da dimensão das partículas, estudaram-se quatro tamanhos médios: Amberlyst 15 comercial ($d_p = 0,744$ mm), fracção da Amberlyst 15 com diâmetro 0,463 mm (obtida por peneiração – Ver Tabela VIII.3 do Apêndice) e duas fracções de catalisador obtidas por moagem da resina comercial num moinho rotativo ultracentrífugo (Restch, ZM 1000, Figura IV.2), utilizando uma peneira cilíndrica de 0,2 mm. Posteriormente, classificaram-se as partículas com peneiros de 35, 67, 140 e 325 mesh (Figura IV.3) – consultar Tabela VIII.4 do Apêndice. Obtiveram-se duas fracções retidas

nos tabuleiros de mesh superior (140, 325): as partículas de menor dimensão têm diâmetro médio de 0,075 mm ($0,045 < d_p < 0,106$), as partículas maiores têm diâmetro médio 0.165 mm ($0,106 < d_p < 0,224$). Convém salientar que, devido às dimensões reduzidas destas partículas, as alíquotas da mistura reaccional continham catalisador. Estas eram retiradas, imediatamente colocadas em gelo e centrifugadas durante 2 min a 100 rpm para remover o catalisador (centrífuga Hettich Zentrifugen, Mikro 120 – Figura IV.4).



Figura IV.1. Montagem experimental utilizada no estudo da reacção. Legenda: (1) Reactor encamisado; (2) Cabeça de agitação; (3) Banho termostatzado; (4) Tubo para recolha de amostras; (5) Termómetro; (6) Selo de glicerina; (7) Condensador.



Figura IV.2. Moinho centrífugo.



Figura IV.3. Classificador de peneiros.



Figura IV.4. Centrífuga.

As condições de operação das experiências estão compiladas na Tabela IV.1. Variou-se: i) a massa de catalisador, W , para se determinar a razão W/V adequada aos ensaios laboratorais; ii) a velocidade de agitação, w_a , para estudar a existência de limitações difusionais externas; iii) o diâmetro de partícula, d_p , para diagnosticar a presença de limitações intraparticulares e obter a constante cinética da reacção directa.

Tabela IV.1. Condições experimentais e numeração das experiências executadas para o estudo da reacção e simbologia utilizada em representação gráfica. (Alimentação equimolar ácido acético e etanol, θ_b).

Exp.	$T(^{\circ}C)$	$W(g)$	$w_a(rpm)$	$d_p(mm)$
1 (▲)	80	1,0108	900	0,744
2 (●)	80	2,0016	900	0,744
3 (Δ)	80	5,0058	900	0,744
4 (○)	80	10,0134	900	0,744
5 (*)	80	5,0033	300	0,744
6 (+)	80	5,0060	600	0,744
7 (■)	80	5,0024	900	0,463
8 (×)	80	5,0046	600	0,075
9 (◇)	80	5,0090	900	0,075
10 (□)	80	5,0024	900	0,165

IV.2. Instalação do reactor acoplado com membrana

A instalação apresentada na Figura IV.5 foi montada para testar o comportamento do reactor acoplado com membrana ao longo do tempo.

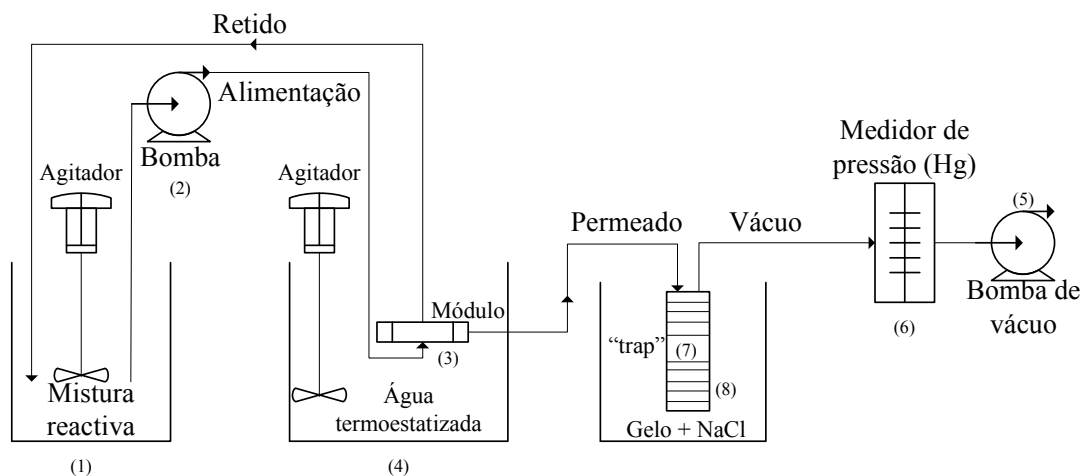


Figura IV.5. Montagem experimental a utilizar em estudos com membrana.

A mistura reaccional (1) é alimentada, com recurso a uma bomba peristáltica (2), à membrana tubular (Figura IV.6) contida no interior do módulo (3) mergulhado num banho termostatzado (4). O interior da membrana é sujeita a vácuo com recurso à bomba (5); a pressão é medida num manómetro de mercúrio (6). O permeado é recolhido numa armadilha (7) mergulhada em gelo e sal. Parte da tubagem do permeado (8) foi enrolada e mergulhada no gelo para incrementar o arrefecimento.

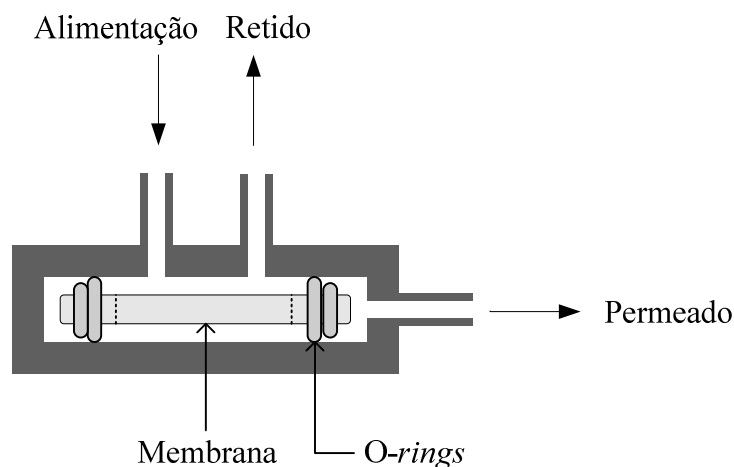


Figura IV.6. Esquema do módulo de membrana utilizado.

IV.3. Adsorção com o zeólito 4A e 3A

Uma forma de extrair água do meio reaccional para aumentar a conversão de equilíbrio é utilizar zeólitos 3A e 4A para a adsorver a água formada. Neste trabalho utilizou-se dois balões com 50 mL de mistura reaccional em equilíbrio e com composição conhecida, à temperatura de 80°C, com condensadores acoplados para evitar evaporação da mistura.

A cada um dos balões adicionou-se cerca de 15 gramas de cada um dos zeólitos, previamente lavados com etanol e secos na estufa (24 h), e deixou-se atingir novo equilíbrio (cerca de 15 horas a 80°C). Retiraram-se amostras para determinar a concentração de ácido acético com recurso mais uma vez a titulações. Pode consultar-se no Item 5 do Apêndice o cálculo efectuado para estimar uma massa defensiva de zeólito.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho realizaram-se dez experiências (ver condições na Tabela IV.1) tendo-se rejeitado duas delas. Inicialmente pretendeu-se determinar a razão adequada de massa de catalisador/volume de mistura reaccional para que os ensaios demorassem até um máximo de aproximadamente oito horas. Seguidamente estudou-se o efeito da agitação sobre a conversão da reacção, para se diagnosticar a existência de limitações difusionais externas.

Assegurada a eliminação do filme, conduziram-se experiências para diferentes diâmetros de partícula de catalisador para quantificar as limitações difusionais intraparticulares. Os dados experimentais foram modelados para determinar a constante cinética da reacção directa e o factor de eficiência.

Apresenta-se também uma revisão crítica de dados termodinâmicos publicados para a esterificação do ácido acético com etanol, dada a disparidade de valores encontrados na literatura.

Por último propõem-se expressões analíticas exactas e generalizadas para o factor de eficiência e mostram-se os resultados da simulação de um reactor acoplado a um módulo de membranas de pervaporação. A transferência de massa foi estudada utilizando a abordagem de Maxwell-Stefan.

Efeito da massa de catalisador utilizada

As experiências 1-4 (Tabela IV.1) foram realizadas a 80 °C, com partículas de Amberlyst 15 de 0,744 mm, a fim de explorar o efeito do aumento da massa de catalisador sobre o decurso da reacção no tempo. A evolução da concentração de ácido acético e da conversão está representada nos gráficos da Figura V.1.

Em todas as experiências verifica-se uma diminuição de C_A e um aumento de X_A mais pronunciado com o aumento da massa de catalisador, como seria expectável. No entanto, a conversão de equilíbrio de Exp. 2 desvia-se claramente da obtida nas Exps. 3 e 4, o que se concluiu mais tarde ter sido devido à impureza do etanol utilizado. O mesmo aconteceu com a Exp. 1. Corrigido este problema, conseguiu-se reproduzir nas experiências seguintes o valor de $X_{eq} = 0,617$, uma vez que se iniciou sempre com mistura

equimolar ácido acético/etanol. O valor previsto da conversão de equilíbrio, calculado pelo algoritmo da Figura III.1, é 0,625, ou seja 1,29 % superior. As constantes cinéticas observadas otimizadas para Exps. 3 e 4 são 6,8 e 11,8% inferiores ao valor verdadeiro ($k_{\text{dir}} = 1,2808 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) – ver Tabela V.1. Dos resultados obtidos conclui-se que cerca de 30 g de catalisador por dm^3 de solução são suficientes para se atingir o equilíbrio num dia útil de trabalho.

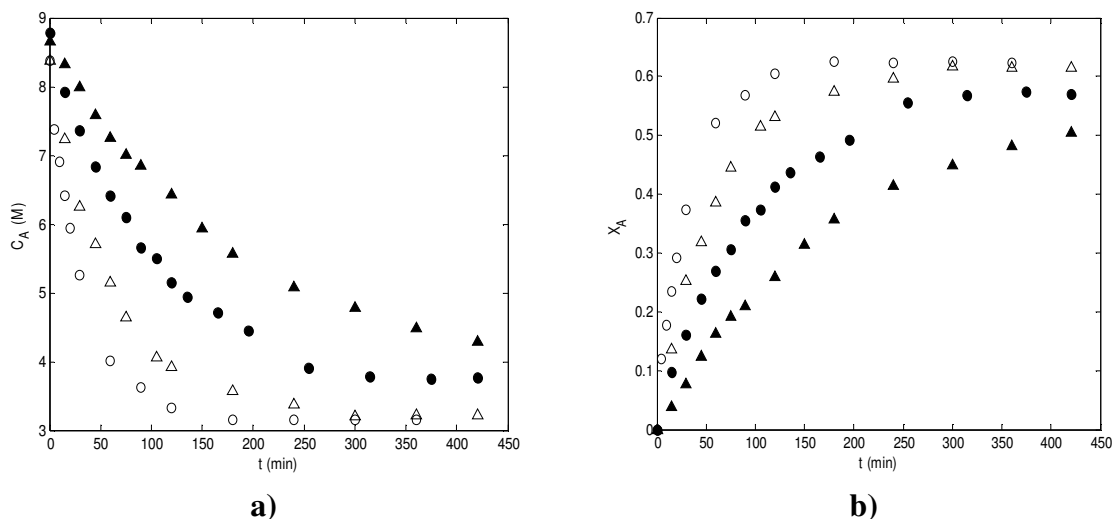


Figura V.1. Evolução da concentração do ácido acético (a) e da conversão (b) em função do tempo para diferentes massas de catalisador. Legenda: Exp. 1 (▲; 1,0108 g); Exp. 2 (●; 2,0016 g); Exp. 3 (Δ; 5,0058 g); Exp. 4 (○; 10,0134 g). Ver as restantes condições experimentais na Tabela IV.1.

Limitações difusionais externas

A existência de limitações difusionais externas foi averiguada realizando ensaios com velocidades de agitação diferentes (300, 600 e 900 rpm) e fixando as restantes condições de operação (ver Exps. 3, 5 e 6, Tabela IV.1). Os resultados apresentados na Figura V.2. confirmam a inexistência de filme acima de 600 rpm, dada a perfeita sobreposição das curvas obtidas a 600 e 900 rpm. A curva de 300 rpm situa-se acima das anteriores, denunciando a influência de limitações externas que diminuem a velocidade da reacção. A constante cinética observada ajustada aos dados experimentais vale $1,0034 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, ou seja é 21,7% inferior ao seu valor verdadeiro ($k_{\text{dir}} = 1,2808 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

O estudo das limitações difusionais internas, a discutir no item seguinte, levou-nos a realizar experiências com tamanhos de partícula mais pequenos, nomeadamente 0,165 e 0,075 mm. Uma vez que as partículas mais pequenas são mais facilmente arrastadas com o fluido durante a agitação, o que diminuiu a velocidade relativa fluido-partícula, voltou-se a analisar o efeito da agitação para $d_p = 0,075$ mm. Os resultados estão patentes na Figura V.3 e mostram duas curvas praticamente coincidentes. Desta forma pode concluir-se que a velocidade de agitação de 900 rpm assegura a inexistência de limitações difusionais externas, dentro das condições experimentais da reacção varridas nesta dissertação.

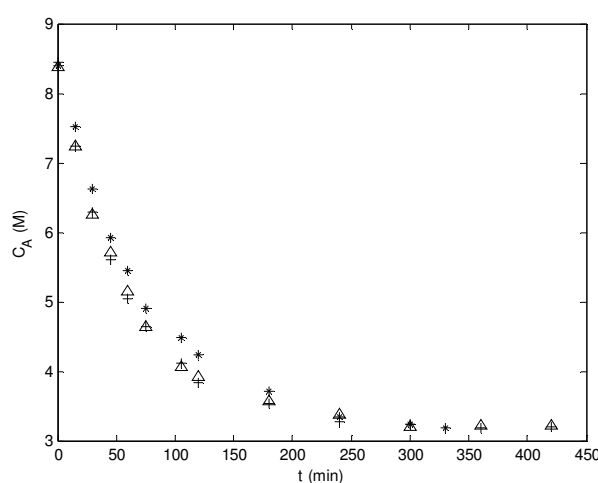


Figura V.2. Variação da concentração de ácido acético em função do tempo para diferentes velocidades de agitação. Legenda: Exp. 3 (Δ; 900 rpm); Exp. 5 (*; 300 rpm); Exp. 6 (+; 600 rpm). Ver as restantes condições experimentais na Tabela IV.1.

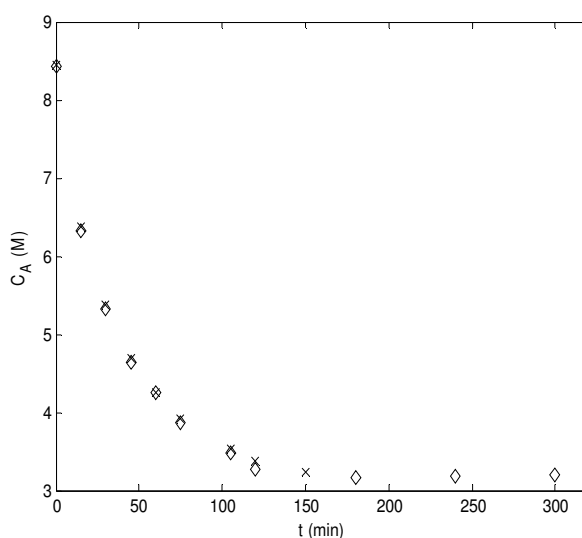


Figura V.3. Evolução da concentração de ácido acético em função do tempo para partículas de catalisador de 0,075 mm a 600 rpm (Exp. 8, x) e 900 rpm (Exp. 9, ◇). Ver as restantes condições experimentais na Tabela IV.1.

Limitações difusionais internas e constante cinética

As experiências efectuadas para determinar a cinética da reacção, especificamente a constante cinética da reacção directa, foram conduzidas com uma velocidade de agitação de 900 rpm para assegurar a eliminação do filme. Realizaram-se ensaios com partículas de diâmetros médios diferentes, de forma a avaliar o efeito das limitações difusionais internas, nomeadamente 0,744, 0,463, 0,165 e 0,075 mm.

Mostra-se na Figura V.4 o conjunto de curvas $C_A = C_A(t)$ medidas nas condições das Exps. 3, 4, 7, 9 e 10 da Tabela IV.1. O diâmetro da resina utilizada nas duas primeiras é 0,744 mm, segue-se Exp. 7 com 0,463 mm, e finalmente Exps. 9 e 10 com 0,075 e 0,165 mm, respectivamente. Os valores das constantes cinéticas observadas, $k_{\text{dir,obs}}$, encontram-se na Tabela V.1 e estão representados na Figura V.5 em função do inverso dos respectivos diâmetros de partícula. A tabela contém igualmente os valores do desvio absoluto médio (AAD), da função objectivo (F_{obj}) e da variância do ajuste (σ^2).

Tabela V.1. Valores das constantes cinéticas observadas em cada experiência e respectivos resultados calculados.

Exp.	d_p (mm)	$k_{\text{dir,obs}} \times 10^2$ (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹)	AAD (%)	$F_{\text{obj}} \times 10^2$	σ^2	$\eta \phi_g^2$
3 (Δ)	0,744	1,1938	1,28	4,81	0,913	0,071
4 (○)	0,744	1,1302	0,67	5,44	0,877	0,124
5 (*)	0,744	1,0034	1,06	5,16	0,793	-
6 (+)	0,744	1,2661	0,68	1,77	0,671	-
7 (■)	0,463	1,2808	0,86	3,78	0,688	0,029
8 (×)	0,075	2,1600	1,08	3,60	0,752	-
9 (◇)	0,075	2,2002	1,26	6,02	1,17	-
10 (□)	0,165	2,0808	1,44	6,44	0,996	-

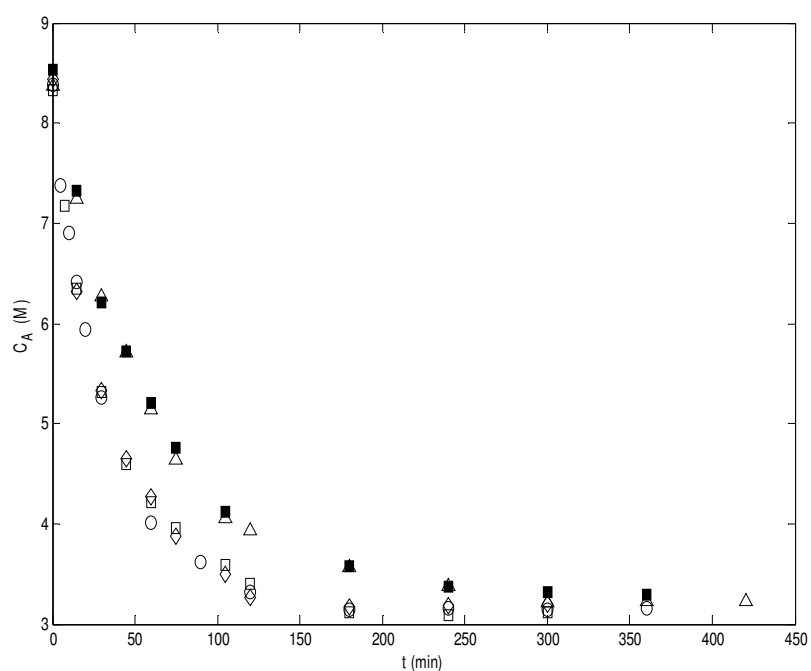


Figura V.4. Variação da concentração de ácido acético em função do tempo para as Exps. 3 (Δ), 4 (\circ), 7 (\blacksquare), 9 (\diamond) e 10 (\square). Ver condições experimentais na Tabela IV.1.

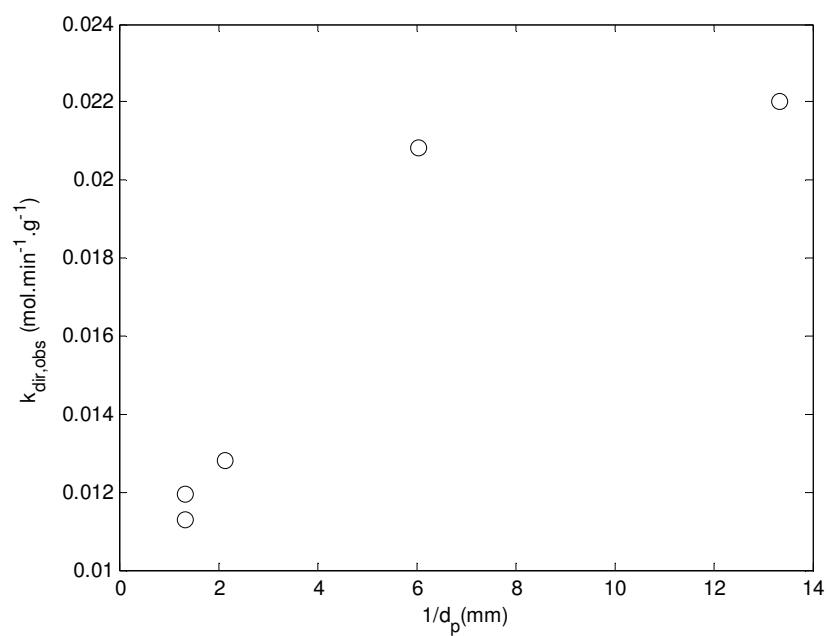


Figura V.5. Constantes cinéticas observadas de Exps. 3, 4, 7, 9 e 10 em função do inverso do diâmetro de partícula do catalisador. Ver condições experimentais na Tabela IV.1.

Os resultados obtidos mostram que de $d_p = 0,744$ para 0,463 mm o valor de $k_{\text{dir,obs}}$ aumenta apenas 7% e 13%, mas ao passar-se para 0,165 mm a constante cinética cresce 74%; quando o diâmetro cai para 0,075 mm, $k_{\text{dir,obs}}$ varia somente 6%.

Com a primeira redução do tamanho da resina, diminuem-se as limitações difusionais intraparticulares, o que aumenta a constante obtida. Recorrendo a uma extensão do critério de Weisz-Prater, conclui-se que as Exps. 3 e 4 se iniciam em regime de transição, enquanto a Exp. 7 começa já em regime químico. Reescrevendo, por simplicidade, a equação III.32 como:

$$\phi_g = \xi \sqrt{k'_{\text{dir}}} \quad \text{V.1}$$

este critério calcula o observável:

$$\eta \phi_g^2 = \frac{r_{\text{obs}}}{r_s} \phi_g^2 = \frac{r_{\text{obs}} \times \xi^2}{C_{A,s} C_{B,s} - C_{C,s} C_{D,s} / K_C} \quad \text{V.2}$$

Quando $\eta \phi_g^2 < 0,1$ está-se em regime químico, enquanto $\eta \phi_g^2 > 0,1$ denuncia limitações difusionais. Da Tabela V.1 vê-se que $\eta \phi_g^2 = 0,071$ e 0,124 para as Exps. 3 e 4 ($d_p = 0,744$ mm) e 0,029 para a Exp. 7 ($d_p = 0,463$ mm), a que correspondem $\eta = 0,976$, 0,958 e 0,990, respectivamente. Desta forma, a constante cinética verdadeira da reacção será tomada como o valor optimizado com os dados da Exp. 7: $k_{\text{dir}} = 1,2808 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. O erro absoluto médio correspondente é apenas $AAD = 0,86 \%$ (ver Tabela V.1).

O forte incremento de $k_{\text{dir,obs}}$ quando se passa para as partículas mais pequenas (Exps. 9 e 10), que foram obtidas por moagem da Amberlyst 15, deve-se ao facto de esta operação ter modificado a estrutura da própria resina [23, 65]. Com efeito a Amberlyst 15 é uma resina heterogénea, consistindo numa matriz macroporosa de poli(estireno-co-divinilbenzeno) que suporta pequenas microesferas microporosas. Com a moagem do catalisador as limitações difusionais nas microesferas foram eliminadas. Todavia, como a estrutura-base da resina foi destruída e o pó obtido não representa o catalisador sintetizado, a constante cinética ajustada aos dados experimentais não será tomada como sendo a verdadeira.

Recorrendo a parâmetros cinéticos recolhidos da literatura para a mesma reacção e catalisador ($k^0 = 1,68 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ e $E_a = 28,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [13]), a constante cinética calculada segundo:

$$k_{\text{dir}} = k_{\text{dir}}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad \text{V.3}$$

fornece $k_{\text{dir}} = 1,03 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, valor 19,6% inferior ao obtido neste trabalho.

Ainda em relação à determinação das constantes cinéticas observadas, tem interesse discutir os resultados de uma segunda abordagem adoptada. Se nos confinarmos aos primeiros instantes da experiência, podemos assumir que a reacção é aproximadamente irreversível de segunda ordem. Para alimentação equimolar, obtém-se o resultado clássico:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k'_{\text{dir}} t \quad \text{V.4}$$

A representação gráfica dos resultados experimentais das Exps. 3, 4 e 7 em coordenadas $(t, 1/C_A)$ está na Figura V.6, juntamente com as rectas ajustadas para tempos curtos. As constantes cinéticas calculadas a partir dos seus declives estão na Tabela V.2 e diferem apenas 2 a 10% dos valores determinados por optimização e integração numérica simultânea das equações do modelo derivado no Capítulo III.

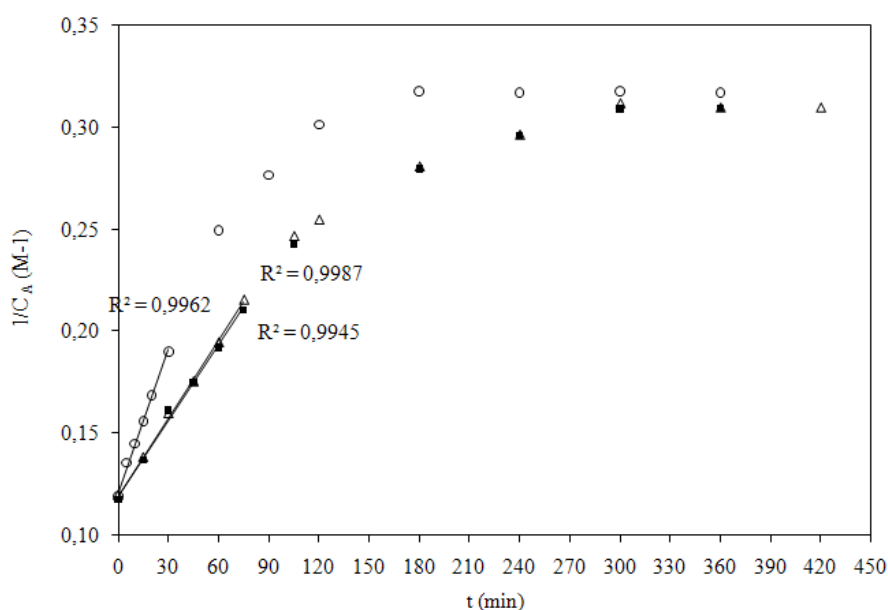


Figura V.6. Determinação da constante cinética admitindo cinética irreversível de segunda ordem. Legenda: Exp. 3 (Δ), Exp. 4 (○) e Exp 7 (■).

Tabela V.2. Constantes cinéticas observadas ($10^{-5} \text{ dm}^6.\text{mol}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$) calculadas admitindo cinética irreversível de segunda ordem e utilizando o modelo exacto (valores convertidos da Tabela V.1. para concentrações).

Exp.	Irrev. 2ª ordem	Modelo exacto
3	$4,1 \pm 0,4$	4,2
4	$3,6 \pm 0,3$	3,9
7	$3,9 \pm 0,6$	4,3

Expressões analíticas para o factor de eficiência

Como se referiu no Capítulo III, este trabalho incluiu a derivação e validação de expressões analíticas/generalizadas para o factor de eficiência de catalisadores planos/esféricos onde ocorrem reacções químicas equilibradas de segunda ordem (equação III.1).

A Figura V.7a mostra as soluções numérica e analítica do factor de eficiência para geometria plana (η_{pp}) *versus* módulo de Thiele, expressas nas mesmas coordenadas. Observa-se que a curva analítica (equações III.19a + III.32 + III.31) sobrepõe-se ao resultado obtido numericamente (equações III.21 + III.25-29) em toda a gama de ϕ , o que valida as equações propostas.

O modelo teórico exacto traduz-se pela equação III.30, mas implica conhecer a concentração de A no centro da partícula ($C_{A,z=0}^p$). Isto obriga a fazer o seu cálculo previamente, o que lhe retira interesse prático. Contudo, estes cálculos foram também efectuados e são rigorosamente coincidentes com a solução numérica pura, motivo pelo qual não são citados na Figura V.7.

A Figura V.7b ilustra resultados análogos aos anteriores, agora para geometria esférica (η_{esf}). Uma vez mais se conclui que a solução numérica do problema é traduzida com exactidão pelo modelo analítico generalizado proposto nesta dissertação em toda a gama de módulo de Thiele: equações III.20a + III.31 + III.32, com $L = R_p$.

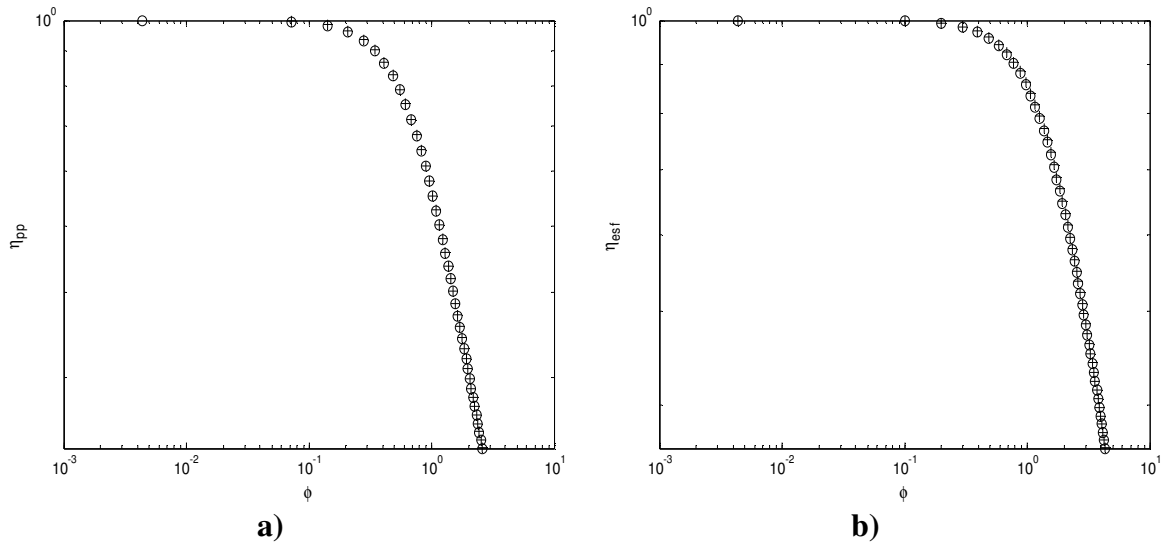


Figura V.7. Soluções numérica (○) e analítica (+) do factor de eficiência *versus* módulo de Thiele para: (a) geometria placa plana, (b) geometria esférica.

Difusividades efectivas ideais e não ideais

As difusividades efectivas em mistura multicomponente, $D_{ef,j}^{mix}$, foram calculadas pelas equações III.39 e III.40, aplicáveis a soluções não ideais. A relação vulgarmente encontrada na literatura – equação III.36 – foi derivada para solução ideal, sendo capaz de traduzir o comportamento de sistemas líquidos ideais e sistemas gasosos ideais e não ideais a baixas pressões [64]. No caso da esterificação do ácido acético com etanol, o sistema desvia-se significativamente da lei de Lewis-Randall. Pode ver-se na Figura V.10b que os coeficientes de actividade das quatro espécies se afastam da unidade, implicando um valor de K_γ igual a 3,70. Este facto justifica a utilização das equações III.39 e III.40.

A Figura V.8a corrobora esta abordagem mais rigorosa, pois observa-se que os coeficientes de difusão efectivos das quatro moléculas se desviam nitidamente dos valores ideais. O factor de eficiência e o módulo de Thiele dependem da razão das difusividades efectivas ($D_{ef,A}/D_{ef,j}$), que também evidencia desvios significativos entre valores ideais e não ideais, como se mostra na Figura V.8b. Conclui-se portanto que esta correcção se justifica plenamente.

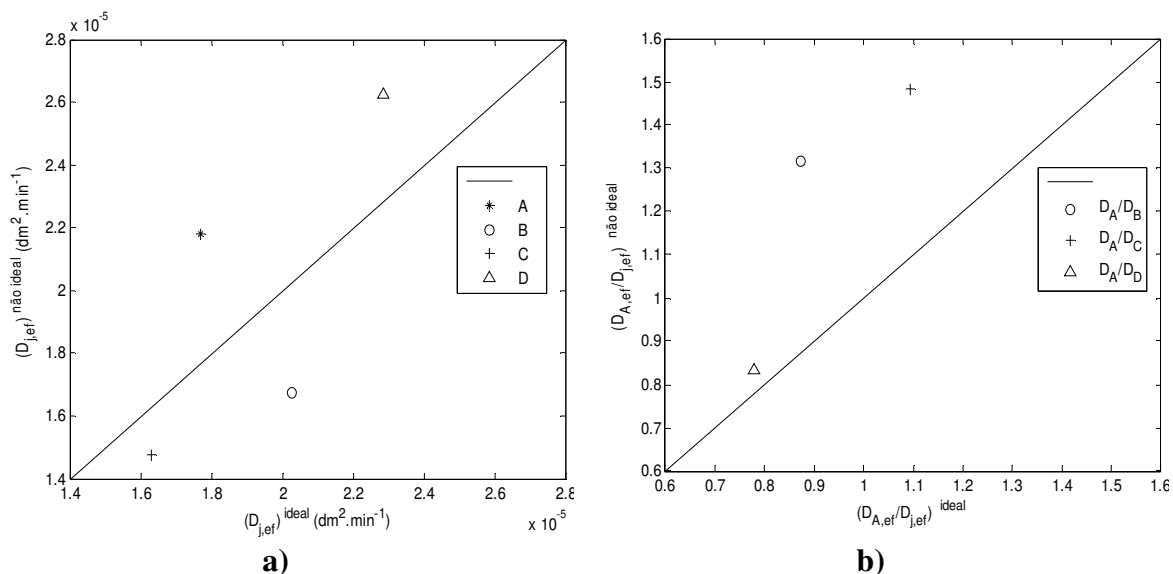


Figura V.8. Desvios (a) dos coeficientes de difusão efectivos das quatro moléculas e (b) da razão das difusividades efectivas.

Análise de dados de equilíbrio químico

Os dados disponíveis na literatura para a esterificação do ácido acético com etanol são bastante discrepantes. Encontram-se resultados experimentais pouco consistentes e uma recorrente confusão entre a constante de equilíbrio termodinâmica e a constante da lei da acção das massas.

Podem ver-se na Tabela V.3 os valores de K obtidos dos dados experimentais reportados por vários autores e estimados pelas relações da secção III.2 para as diferentes temperaturas. Nas estimativas usaram-se as constantes $\Delta H_r^\circ = -6,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [66], $\Delta C_{p,r}^\circ = 0,00899 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [66] e $\Delta G_r^\circ = -6,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [21]. Conclui-se desta tabela que os valores publicados são divergentes e desviam-se -20 a 146 % dos valores de referência fornecidos pela termodinâmica. Este facto levou-nos a adoptar $K(80^\circ \text{C}) = 10,29$ (valor termodinâmico) ao longo de todo o trabalho.

Tabela V.3. Comparação de dados de equilíbrio da esterificação do ácido acético com etanol publicados na literatura e calculados neste trabalho.

T (°C)	Valores tirados/obtidos de dados experimentais			Valor estimado da termodinâmica	Ref
	K_x	$K_\gamma^{(a)}$	$K^{(b)}$	$K^{(c)}$	
60	2,90	3,901	11,3	11,56	[2]
70	3,16	3,810	12,0	10,88	[44]
	3,25	4,609	15,0		
	3,16	4,609	14,6		
70	4,12	3,840	15,8		[21]
80	2,25	3,687	8,30	10,29	[3]
80	3,45	3,722	12,8		[13]
85	4,12	3,689	15,2	10,02	[35]
	6,61	3,723	24,6		

^(a) Estimado neste trabalho pelo método UNIFAC; ^(b) calculado por $K = K_x K_\gamma$ (equação III.6); ^(c) estimado pelas relações termodinâmicas da secção III.2, usando: $\Delta H_r^\circ = -6,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [66], $\Delta C_{p,r}^\circ = 0,00899 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [66], $\Delta G_r^\circ = -6,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [21]; (consultar dados adicionais das Tabelas VIII.1 e VIII.2 do Apêndice).

Modelação do reactor

Nesta secção pretende-se discutir mais detalhadamente a modelação efectuada ao reactor. Conforme se referiu atrás, a constante cinética da reacção directa foi obtida por optimização e integração numérica simultânea das equações do modelo derivado no Capítulo III, tendo-se fixado a constante cinética da reacção inversa a partir da constante de equilíbrio, i.e. $k_{inv} = k_{dir}/K$.

Na Figura V.9. ilustram-se os dados das experiências 3, 4 e 7, e os resultados da modelação. É importante assinalar que só a Exp. 7 ($d_p = 0,463 \text{ mm}$) foi correlacionada, tendo as curvas para as Exps. 3 e 4 ($d_p = 0,740 \text{ mm}$) sido geradas por previsão pura. Usaram-se os seguintes valores: k_{dir} ajustado aos dados da Exp. 7, K estimado por relações termodinâmicas, difusividades binárias a diluição infinita calculadas pela equação de Wilke-Chang, difusividades efectivas em mistura multicomponente não ideal previstas segundo a abordagem de Maxwell-Stefan, coeficientes de actividade previstos pelo método de UNIFAC e factores de eficiência calculados pelas expressões analíticas propostas neste

trabalho. Os resultados traduzem muito bem os dados experimentais, como o comprovam os desvios absolutos médios patentes na Tabela V.1: $AAD_{Exp.7} = 0,86\%$ (correlação), $AAD_{Exps.3+4} = 3,15\%$ (previsão), $AAD_{global} = 2,47\%$.

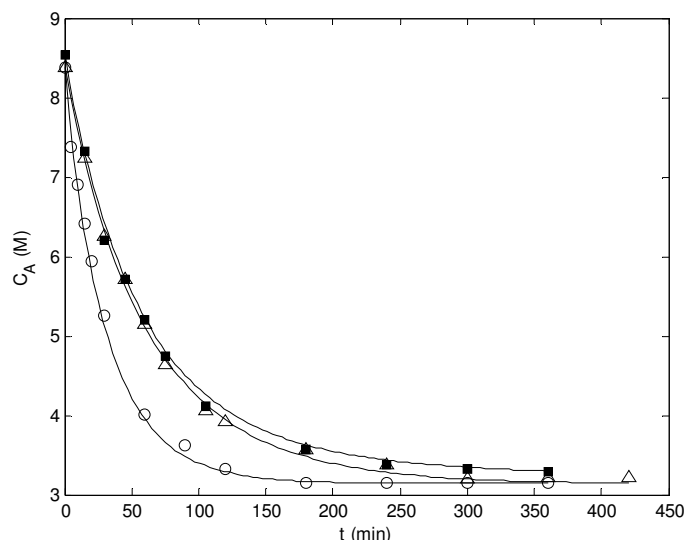


Figura V.9. Dados das experiências a 900 rpm e os resultados da modelação para Exps 3(Δ), 4(○) e 7(■). Ver condições experimentais na Tabela IV.1.

Em relação à abordagem de utilizar actividades em vez de concentrações, saliente-se que é a forma mais correcta de modelar sistemas não ideais. Aliás, já se viu atrás o impacto que tem sobre os coeficientes de difusão efectivos calculados. Outra vantagem importante é a facilidade de integração em modelos de processos híbridos, como a destilação reactiva, onde os desvios à idealidade têm que ser obrigatoriamente contabilizados.

Mostra-se nos gráficos da Figura V.10 alguns resultados calculados para a Exp.3 (condições experimentais na Tabela IV.1), nomeadamente: a) Os cocientes da reacção expressos em fracções molares (Q_x), em coeficientes de actividade (Q_γ) e em actividades ($Q_r = Q_x Q_\gamma$); representa-se também a constante de equilíbrio K para referência; b) os coeficientes de actividade dos quatro componentes, c) as suas fracções molares, e d) as suas actividades. Como era de esperar, o cociente da reacção, $Q_r = Q_x Q_\gamma$, tende para K à medida que a reacção se aproxima do equilíbrio, uma vez que as actividades evoluem para os respectivos valores de equilíbrio. O cociente em γ 's mantém-se aproximadamente constante ao longo da reacção, pelo que $Q_\gamma \approx K_\gamma$ (Figura V.10a). No entanto, os coeficientes de actividade e as actividades das quatro espécies reactivas variam

significativamente como mostram as Figuras V.10b e V.10d. Relativamente ao andamento das fracções molares ao longo do tempo (Figura V.10c), estas sobrepõem-se duas a duas (ácido acético/etanol e acetato de etilo/água), pois parte-se de uma alimentação equimolar ácido acético/etanol. Todavia, como os quatro γ_j são distintos, as actividades são também diferentes (ver equação III.3).

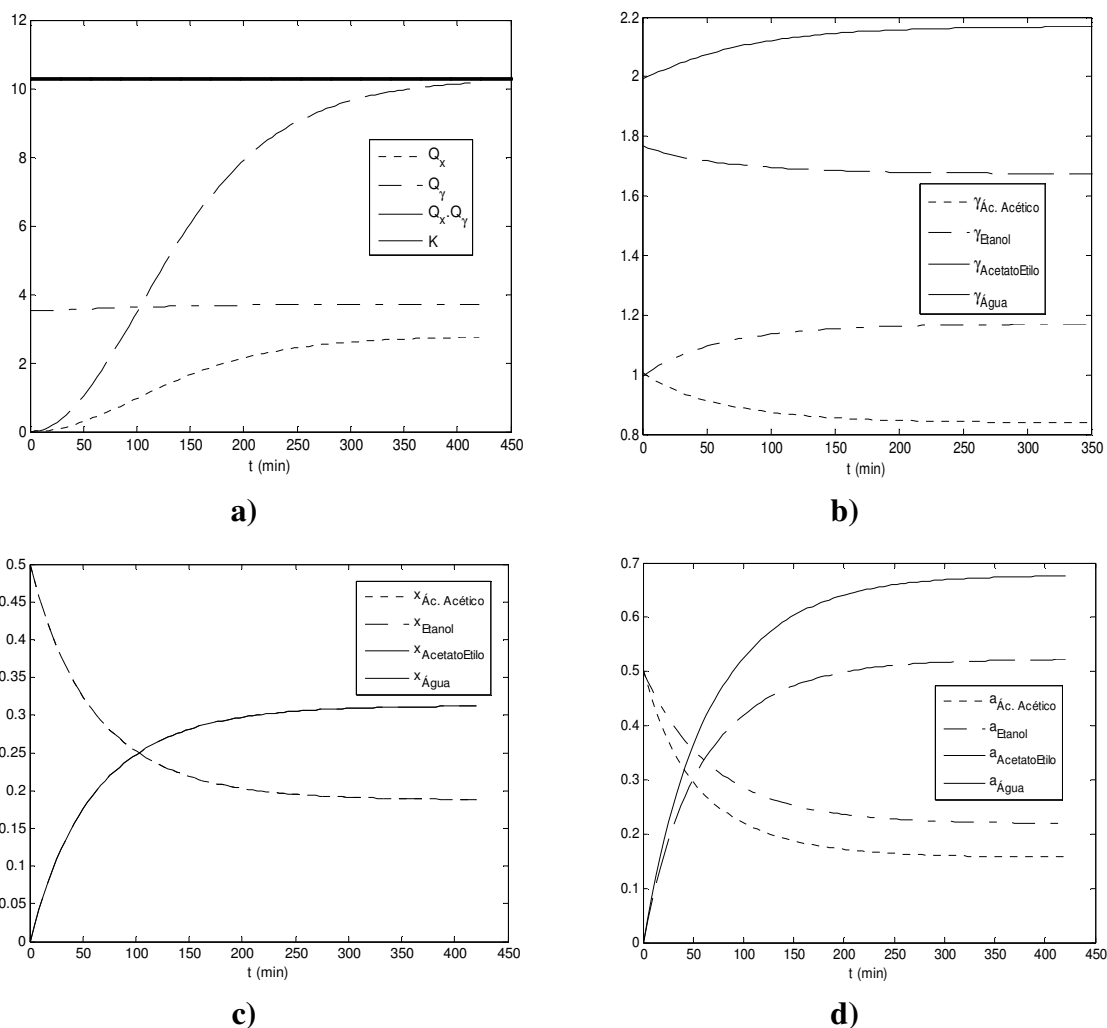


Figura V.10. Evolução no tempo das variáveis seguintes: **(a)** Cocientes da reacção Q_x , Q_γ e $Q_r = Q_\gamma \times Q_x$; a constante de equilíbrio, K , representa-se como referência. **(b)** Coeficientes de actividade. **(c)** Fracções molares. **(d)** Actividades. Nota: resultados referentes a Exp.3, Tabela IV.1.

Influência dos zeólitos 3A e 4A na conversão de equilíbrio

Como se discutiu nos capítulos anteriores, a utilização de membranas ou adsorventes selectivos para os produtos da reacção permite deslocar o equilíbrio químico, aumentando a conversão da reacção. Neste trabalho pretendeu-se avaliar o impacto dos zeólitos 3A (forma potássica) e 4A (forma sódica), escolhidos por causa da sua afinidade para a água, adicionando-os directamente a uma mistura reaccional em equilíbrio.

Os resultados da Tabela V.4 permitem verificar que a introdução de $15,0086 \pm 0,0001$ g de zeólito 3A reduz a concentração de ácido acético no equilíbrio de 3,142 para 2,474 M, correspondendo a um aumento da conversão de 0,625 para 0,705. No caso do zeólito 4A, $15,0042 \pm 0,0001$ g acarretam variações de $C_A = 3,142$ para 2,506 M e de $X_{eq} = 0,625$ para 0,701, respectivamente. O zeólito 3A é ligeiramente mais eficaz em virtude do menor tamanho dos seus poros, tornando-o mais selectivo para a água do que o zeólito 4A.

Estes resultados, meramente exploratórios mas bastante elucidativos, induziram-nos a simular o sistema híbrido reactor mais membrana discutido no ponto seguinte.

Tabela V.4. Perturbação do equilíbrio por adição de zeólito 3A ou 4A a uma mistura equimolar ácido acético/etanol ($\theta_B = 1$) a 80 °C.

Equilíbrio	Massa de zeólito (g)	$C_{A,eq}$ (M)	X_{eq}
Inicial	0	3,142	0,6253
Após adição de zeólito 3A	$15,0086 \pm 0,0001$	2,474	0,7050
Após adição de zeólito 4A	$15,0042 \pm 0,0001$ g	2,506	0,7012

Simulação de reactor descontínuo acoplado com membrana

A instalação compreendendo o reactor acoplado a um módulo de membrana não foi estudada laboratorialmente devido à indisponibilidade de tempo. No entanto, procuraram-se dados na literatura para duas membranas diferentes e executou-se a simulação da unidade. Estes cálculos são importantes a nível de dimensionamento, porque permitem determinar a área de membrana necessária para se atingir uma dada conversão num intervalo de tempo definido. Os dados utilizados nas simulações são: K e k_{dir} , catalisador

com 0,744 mm de diâmetro, $V = 162 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ de uma alimentação equimolar ácido acético/etanol, e as permeâncias da água e etanol compiladas na Tabela III.1.

Membrana de ETS-10

Na Figura V.11a está representada a variação no tempo da concentração dos reagentes e produtos da esterificação na ausência de membrana. As curvas de concentração dos reagentes sobrepõem-se, tal como as dos produtos, porque a alimentação é equimolar. Obtém-se no equilíbrio $x_{A,\text{eq}} = x_{B,\text{eq}} = 0,1875$ e $x_{C,\text{eq}} = x_{D,\text{eq}} = 0,3125$.

Ao utilizar uma membrana de ETS-10 com área de permeação $S_m = 15,71 \times 10^{-2} \text{ dm}^2$ (i.e., $S_m/V = 0,97 \text{ dm}^{-1}$) dá-se a remoção preferencial de água, mas também de algum etanol da mistura. A membrana tem um impacto imediato na evolução da reacção, como é possível visualizar confrontando as Figuras V.11a e V.11b. Agora, as concentrações do ácido acético e do etanol diminuem sempre, pois a remoção preferencial da água desloca o equilíbrio no sentido directo até à exaustão dos reagentes. A concentração de acetato de etilo cresce sempre, em virtude de se formar continuamente e de ter permeância nula. Este facto, para além de elevar a conversão aumenta também a pureza do éster. A água exhibe um máximo na concentração, porque inicialmente a formação por reacção química sobrepõe-se à pervaporação, mas depois, quando a velocidade da reacção diminui, esta já não compensa a remoção do sistema.

Nas Figuras V.12a e V.12b mostra-se o efeito da razão S_m/V nas concentrações da água e do éster em função do tempo, apresentando-se simulações para S_m/V , $5 \times S_m/V$, $10 \times S_m/V$ e $100 \times S_m/V$. Constata-se que C_C aumenta sempre e que, incrementando S_m/V , se tende mais rapidamente para o seu valor máximo possível, que é aquele que se obtém após a conversão completa do(s) reagente(s) e total eliminação do etanol e água. O comportamento da água repete o mesmo andamento discutido atrás na Figura V.12a.

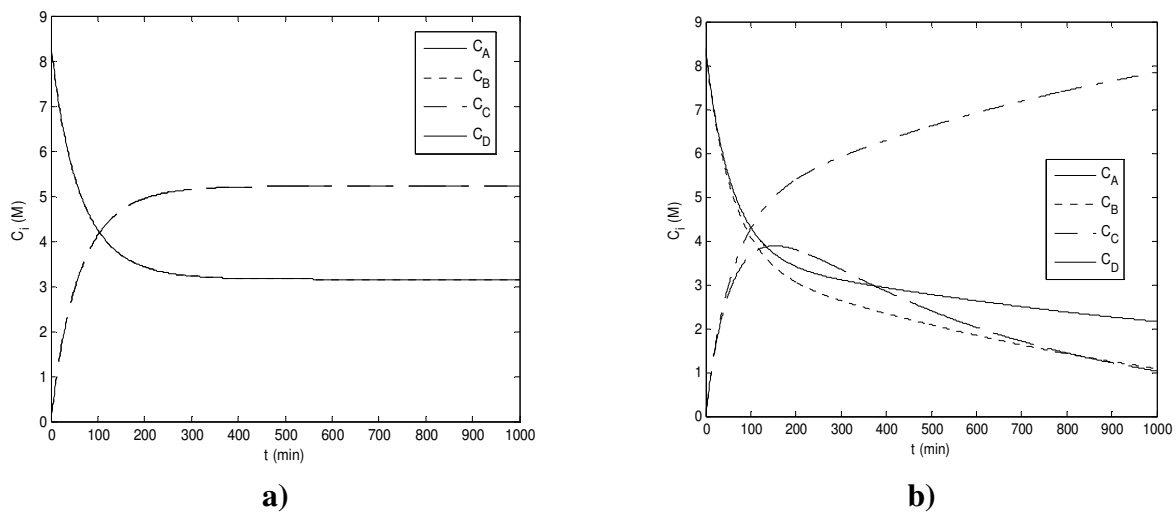


Figura V.11. Variação da concentração dos componentes da mistura reaccional: **(a)** na ausência de membrana e **(b)** com membrana de ETS-10 para $10 \times S_m/V$.

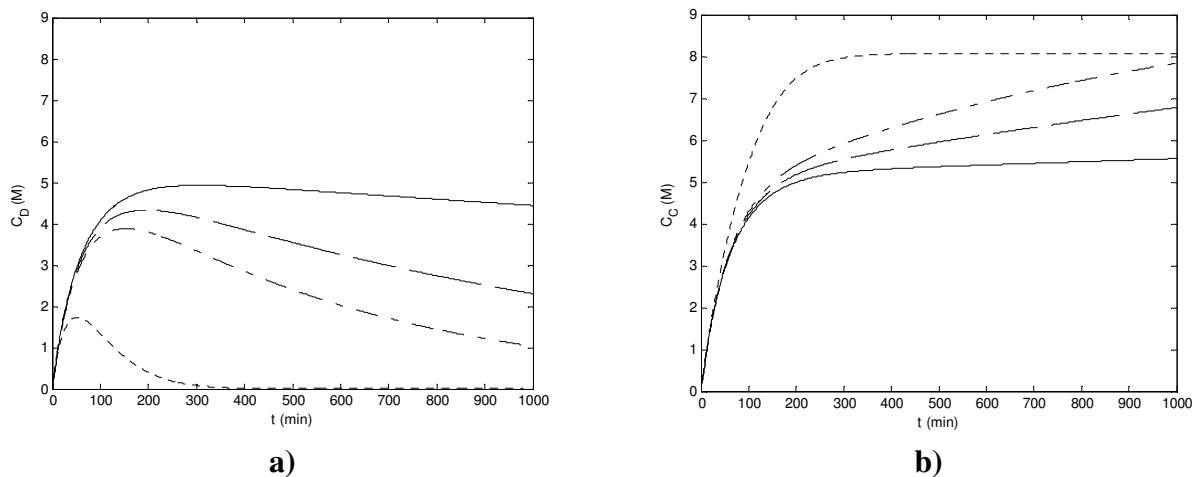


Figura V.12. Influência da área da membrana de ETS-10 nas concentrações **(a)** da água e **(b)** do éster. Legenda: $S_m/V = 0,97 \text{ dm}^{-1}$ (—), $5 \times S_m/V$ (---), $10 \times S_m/V$ (- -), $100 \times S_m/V$ (---).

Membrana de zeólito 4A

Para a esterificação combinada com uma membrana de zeólito 4A, a concentração de acetato de etilo é superior à obtida com ETS-10 para $t = 1000 \text{ min}$ (ver Figura V.13a e Figura V.13b). A particularidade fundamental que importa realçar neste caso é que as concentrações de A e B são agora indistintas porque, como o zeólito 4A é extremamente selectivo para a água ($\alpha_{D,B} = 10^4$, Tabela III.1), o etanol praticamente não permeia. (Note-se que para o ETS-10 se tinha apenas $\alpha_{D,B} = 6,5$). Como a área da membrana da Figura V.13a é dez vezes inferior à da Figura V.13b, esta origina mais cedo os resultados da primeira. Em ambos os casos anular-se-ão as concentrações do ácido e do etanol (porque a

reação será completa) e também da água (pois permeia a membrana). Desta forma, obter-se-á no limite acetato de etilo teoricamente puro.

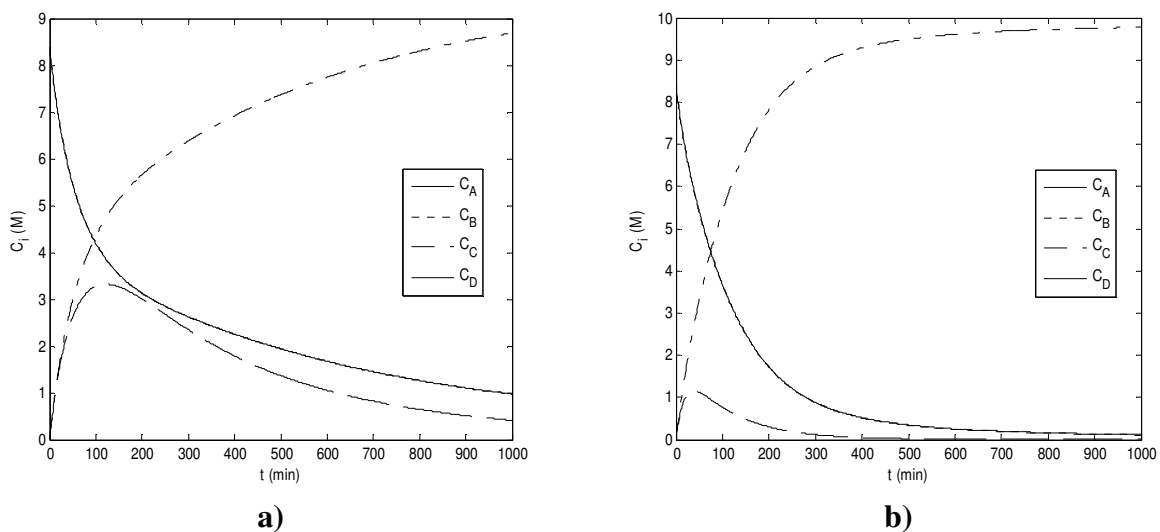


Figura V.13. Efeito da utilização de uma membrana de zeólito 4A sobre a concentração dos quatro componentes para **(a)** $S_m/V = 9,7 \text{ m}^{-1}$ e **(b)** $10 \times S_m/V$.

VI. CONCLUSÕES

A reacção de esterificação do ácido acético com etanol é uma reacção simples, correntemente aplicada na literatura como reacção modelo. Nesta dissertação realizou-se o estudo teórico e experimental desta esterificação, combinada ou não com a remoção selectiva da água formada, que englobou várias vertentes e permitiu tirar as conclusões principais a seguir enunciadas.

A fim de conhecer a cinética da reacção, foram conduzidas várias experiências num reactor descontínuo à temperatura de 80°C, utilizando a resina Amberlyst 15 como catalisador. Ensaio realizados com diferentes massas de catalisador permitiram concluir que cerca de 30 g de catalisador por dm^3 de uma alimentação equimolar eram suficientes para cumprir a reacção num dia útil de trabalho.

As limitações difusionais externas foram identificadas realizando experiências a diferentes velocidades de agitação. Para a geometria do reactor laboratorial utilizado verificou-se que 900 rpm asseguram a ausência de filme para partículas de catalisador desde 0,075 até 0,744 mm. Para realçar o impacto que as limitações externas podem ter nos resultados, pode citar-se que, para resina com 0,744 mm de diâmetro e velocidade de 300 rpm, a constante cinética observada da reacção directa foi 21,7% inferior ao seu valor verdadeiro.

Para diagnosticar a existência de limitações difusionais internas foram conduzidas cinco experiências com partículas de diâmetros 0,744, 0,463, 0,165 e 0,075 mm a 900 rpm. (As duas partículas mais pequenas foram obtidas por moagem da Amberlyst 15 comercial). Concluiu-se que, nas condições experimentais adoptadas, o catalisador de 0,744 mm operou em regime de transição e o de 0,463 mm em regime químico. Aos dados experimentais deste último ensaio ajustou-se a constante cinética da reacção directa, obtendo-se $k_{\text{dir}} = 1,2808 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ para equação de velocidades expressa em actividades e ordens parciais da reacção unitárias; a constante da reacção inversa foi eliminada em função da constante de equilíbrio que se calculou previamente pelas relações clássicas da termodinâmica. Os valores observados de k_{dir} para as duas partículas mais pequenas foram 62 e 72% superiores ao verdadeiro, resultado explicado pelo facto de a moagem ter destruído a estrutura base da Amberlyst 15. Trata-se de uma resina

heterogénea constituída por microesferas numa matriz macroporosa de poli(estireno-co-divinilbenzeno) e a forte redução do seu tamanho atingiu igualmente as microesferas expondo o seu interior à mistura reaccional.

Uma componente desta dissertação foi a derivação de expressões analíticas exactas e generalizadas para o factor de eficiência de catalisador plano e esférico onde ocorre uma reacção de equilíbrio de segunda ordem. As expressões analíticas reproduzem com exactidão os resultados obtidos da solução numérica do modelo. Estas expressões foram utilizadas no diagnóstico da existência de limitações difusionais internas nas partículas de catalisador, recorrendo-se a uma extensão do critério de Weisz-Prater pelo cálculo de $\eta\phi_g^2$.

A modelação do reactor forneceu bons resultados, como o demonstram os desvios absolutos médios obtidos. A correlação da curva experimental usada no cálculo de k_{dir} forneceu $AAD = 0,86\%$ e a simulação pura de duas curvas diferentes $3,15\%$, correspondendo-lhes um erro global de $2,47\%$.

As difusividades efectivas utilizadas no cálculo foram estimadas a partir dos coeficientes generalizados de Fick para mistura multicomponente não ideal, segundo a abordagem de Maxwell-Stefan. Mostrou-se que a não idealidade do sistema influencia significativamente os coeficientes de difusão.

Com o objectivo de deslocar o equilíbrio para aumentar a conversão da reacção, estudou-se experimentalmente o efeito da remoção da água formada por adição de zeólitos 3A e 4A a uma mistura reaccional previamente em equilíbrio. Com 15 g de zeólito para 50 cm³ de solução (alimentação equimolar), a conversão de equilíbrio passou de 0,62 para 0,70. Este resultado sugeriu o estudo de um processo híbrido reactor + membrana de pervaporação. Montou-se uma instalação experimental, que por limitações de tempo e atraso na síntese das membranas não pode ser operada. Todavia simulou-se o seu funcionamento usando as permeâncias da água e do etanol em membranas de titanossilicato ETS-10 e zeólito 4A publicados na literatura. Os resultados permitiram concluir que se consegue levar a reacção até à exaustão do(s) reagente(s). No caso particular da membrana de zeólito 4A, como a selectividade para água é extremamente elevada (10^4), consegue-se a conversão total do ácido acético em acetato de etilo puro.

VII. BIBLIOGRAFIA

- [1] IUPAC Gold Book, Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/E02219.html>, Acesso: (Setembro, 2009).
- [2] Lilja, J.; Murzin, D.Y.; Salmi, T.; Aumo, J.; Arvela, P.M.; Sundell, M., Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical*, 182, (2002), 555-563.
- [3] Kirbaslar, S.I.; Baykal, Z.B.; Dramur, U., Esterification of Acetic Acid with Ethanol Catalysed by an Acidic Ion-Exchange Resin. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 25, (2001), 569 – 577.
- [4] Dutia, P., Ethyl Acetate: A Techno-Commercial Profile. *Chemical Weekly*, (2004), 179-186.
- [5] Aslam, M.; Torrence, G.P.; Zey, E.G., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4^a ed. Vol. 9. John Wiley & Sons, Boston, 1991-1997. 755-780.
- [6] Cotton, S., Disponível em: <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/ethylacetate/ethylh.htm>, Acesso: Agosto, 2009.
- [7] Suwannakarn, K.; Lotero, E.; Goodwin, J.G., Solid bronsted acid catalysis in the gas-phase esterification of acetic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 7050-7056.
- [8] Alsalme, A.; Kozhevnikova, E.F.; Kozhevnikov, I.V., Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Applied Catalysis A - General*, 349, (2008), 170-176.
- [9] Wikipédia, Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Ester>, Acesso: (Agosto, 2009).
- [10] Morrison, R.T., Química orgânica. 15^a ed. Manuais Universitários. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2005.
- [11] Carey, F.A., Organic Chemistry. 3^a ed. McGraw-Hill, New York, 1996. 619-622.
- [12] Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B., Organic Chemistry. 6^a ed. John Wiley & Sons, New York, 1992. 812-820.

- [13] Calvar, N.; Gonzalez, B.; Dominguez, A., Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. *Chemical Engineering and Processing*, 46, (2007), 1317-1323.
- [14] Koster, R.; Van der Linden, B.; Poels, E.; Blik, A., The mechanism of the gas-phase esterification of acetic acid and ethanol over MCM-41. *Journal of Catalysis*, 204, (2001), 333-338.
- [15] Gonçalves, F.D.; Borges, L.E.P.; Borges, C.P., Synthesis of ethyl acetate by coupling a heterogeneous catalytic system with a pervaporation unit. *Separation Science and Technology*, 39, (2004), 1485-1500.
- [16] Mansoori, Y.; Tataroglu, S.F.; Bohlooli, S.; Zamanloo, M.R.; Imanzadeh, G.H., Esterification of carboxylic acids and diacids by trialkyl borate under solvent- and catalyst-free conditions. *Chinese Journal of Chemistry*, 25, (2007), 1878-1882.
- [17] Organic Chemistry Portal, Disponível em: <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/fischer-esterification.shtm>, Acesso: (Março, 2009).
- [18] Figueiredo, K.C.D.; Salim, V.M.M.; Borges, C.P., Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors. *Catalysis Today*, 133, (2008), 809-814.
- [19] Harmer, M.A.; Sun, Q., Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis A - General*, 221, (2001), 45-62.
- [20] Peters, T.A.; Benes, N.E.; Holmen, A.; Keurentjes, J.T.F., Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. *Applied Catalysis A - General*, 297, (2006), 182-188.
- [21] Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Kruglov, A.; Morbidelli, M., Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, (1997), 3-10.
- [22] Xu, Z.P.; Chuang, K.T., Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid. *Chemical Engineering Science*, 52, (1997), 3011-3017.
- [23] Popken, T.; Gotze, L.; Gmehling, J., Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, (2000), 2601-2611.

- [24] Altiokka, M.R.; Citak, A., Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Applied Catalysis A - General*, 239, (2003), 141-148.
- [25] Gangadwala, J.; Mankar, S.; Mahajani, S.; Kienle, A.; Stein, E., Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, (2003), 2146-2155.
- [26] Lee, M.J.; Wu, H.T.; Lin, H.M., Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over Dowex. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, (2000), 4094-4099.
- [27] Saha, B.; Chopade, S.P.; Mahajani, S.M., Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column. *Catalysis Today*, 60, (2000), 147-157.
- [28] Bernal, M.P.; Coronas, J.; Menendez, M.; Santamaria, J., Coupling of reaction and separation at the microscopic level: esterification processes in a H-ZSM-5 membrane reactor. *Chemical Engineering Science*, 57, (2002), 1557-1562.
- [29] Verhoef, M.J.; Kooyman, P.J.; Peters, J.A.; van Bekkum, H., A study on the stability of MCM-41-supported heteropoly acids under liquid- and gas-phase esterification conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, (1999), 365-371.
- [30] Lortie, R., Enzyme catalyzed esterification. *Biotechnology Advances*, 15, (1997), 1-15.
- [31] Gates, B.C., Catalytic Chemistry. 1^a ed. John Wiley & Sons, 1992.
- [32] Rohm and Haas, Disponível em: www.rohmhaas.com, Acesso: (Novembro, 2008).
- [33] Slomkiewicz, P.M., Isomerization of linear alkenes on Amberlyst 15. *Applied Catalysis A - General*, 301, (2006), 232-240.
- [34] Oktar, N.; Murtezaoglu, K.; Dogu, T.; Dogu, G., Dynamic analysis of adsorption equilibrium and rate parameters of reactants and products in MTBE, ETBE and TAME production. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77, (1999), 406-412.
- [35] de la Iglesia, O.; Mallada, R.; Menendez, M.; Coronas, J., Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid. *Chemical Engineering Journal*, 131, (2007), 35-39.

- [36] Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [37] Shah, D.; Kissick, K.; Ghorpade, A.; Hannah, R.; Bhattacharyya, D., Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results. *Journal of Membrane Science*, 179, (2000), 185-205.
- [38] Joshi, S.; Fair, J.R., Adsorptive Drying of Toluene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27, (1988), 2078-2085.
- [39] Parulekar, S.J., Analysis of pervaporation-aided esterification of organic acids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 8490-8504.
- [40] Lin, Z.; Rocha, J.; Navajas, A.; Tellez, C.; Coronas, J.Q.; Santamaria, J., Synthesis and characterisation of titanasilicate ETS-10 membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, (2004), 79-86.
- [41] Kita, H.; Li, X.; Takei, K.; Zhang, X.; Okamoto, K.; Itabashi, K., Synthesis of highly acid-resistant zeolite membranes and their permeation properties. *F. Akin and Y. Lin, Editors*, (2004), 250–253.
- [42] Jafar, J.J.; Budd, P.M., Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes. *Microporous Materials*, 12, (1997), 305-311.
- [43] Jafar, J.J.; Budd, P.M.; Hughes, R., Enhancement of esterification reaction yield using zeolite - A vapour permeation membrane. *Journal of Membrane Science*, 199, (2002), 117-123.
- [44] Tanaka, K.; Yoshikawa, R.; Ying, C.; Kita, H.; Okamoto, K., Application of zeolite membranes to esterification reactions. *Catalysis Today*, 67, (2001), 121-125.
- [45] McLeary, E.E.; Jansen, J.C.; Kapteijn, F., Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, (2006), 198-220.
- [46] Huang, Z.; Shi, Y.; Wen, R.; Guo, Y.H.; Su, J.F.; Matsuura, T., Multilayer poly(vinyl alcohol)-zeolite 4A composite membranes for ethanol dehydration by means of pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 51, (2006), 126-136.
- [47] Coronas, J.; Santamaria, J., State-of-the-art in zeolite membrane reactors. *Topics in Catalysis*, 29, (2004), 29-44.

- [48] Casado, L.; Mallada, R.; Téllez, C.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J., Preparation, characterization and pervaporation performance of mordenite membranes. *Journal of Membrane Science*, 216, (2003), 135-147.
- [49] Ji, Z.X.; Warzywoda, J.; Sacco, A., Titanosilicate ETS-10 thin film preparation on fused silica optical fibers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, (2007), 279-287.
- [50] Rocha, J.; Anderson, M.W., Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2000), 801-818.
- [51] Jeong, H.K.; Krohn, J.; Sujaoti, K.; Tsapatsis, M., Oriented molecular sieve membranes by heteroepitaxial growth. *Journal of the American Chemical Society*, 124, (2002), 12966-12968.
- [52] Philippou, A.; Rocha, J.; Anderson, M.W., The strong basicity of the microporous titanosilicate ETS-10. *Catalysis Letters*, 57, (1999), 151-153.
- [53] Liepold, A.; Roos, K.; Reschetilowski, W.; Lin, Z.; Rocha, J.; Philippou, A.; Anderson, M.W., Characterisation studies on the new microporous aluminium-containing ETS-10 molecular sieve used for processing larger molecules. *Microporous Materials*, 10, (1997), 211-224.
- [54] Philippou, A.; Anderson, M.W., Aldol-type reactions over basic microporous titanosilicate ETS-10 type catalysts. *Journal of Catalysis*, 189, (2000), 395-400.
- [55] Philippou, A.; Anderson, M.W., Solid-State NMR Investigation of the Alkylation of Toluene with Methanol over Basic Zeolite-X. *Journal of the American Chemical Society*, 116, (1994), 5774-5783.
- [56] Waghmode, S.B.; Thakur, V.V.; Sudalai, A.; Sivasanker, S., Efficient liquid phase acylation of alcohols over basic ETS-10 molecular sieves. *Tetrahedron Letters*, 42, (2001), 3145-3147.
- [57] AceChemPack, Disponível em: http://www.tower-packing.com/Dir_molecular_sieve.htm, Acesso: (Setembro, 2009).
- [58] Sigma-Aldrich, Disponível em: www.sigmaaldrich.com, Acesso: (Julho, 2009).
- [59] Feng, X.S.; Huang, R.Y.M., Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, (1997), 1048-1066.

- [60] Ho, W.S.W., Membrane Handbook. 1^a ed. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001.
- [61] Wasewar, K.L.; Patidar, S.; Agarwal, V.K., Pervaporation Reactor for Esterification of Acetic Acid with n-Butanol: Modeling and Simulation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6, (2008).
- [62] Taylor, R.; Krishna, R., Multicomponent Mass Transfer. 1^a ed. John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [63] Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E., The Properties of Gases and Liquids. 4^a ed. McGraw-Hill, Singapore, 1988.
- [64] Silva, C.M., Comunicação Interna. (2009).
- [65] PatentStorm, Disponível em: <http://www.patentstorm.us/patents/4629710/description.html>, Acesso: (Novembro, 2009).
- [66] NIST, Disponível em: webbook.nist.gov/chemistry/, Acesso: (Setembro, 2008).
- [67] Yaws, C.L., Chemical Properties Handbook. 1^a ed. McGraw-Hill, New York, 1999.
- [68] Lide, D.R., CRC handbook of chemistry and physics a ready-reference book of chemical and physical data. 81^a ed. CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [69] Katmar Software, Disponível em: www.KatmarSoftware.com, Acesso: (Setembro, 2009).
- [70] Loughlin, K.F., Water isotherm models for 4A (NaA) zeolite. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 15, (2009), 337-353.

VIII. APÊNDICE

1. Métodos analíticos

A medição de condutividade é largamente utilizada como método analítico para seguir a reacção de hidrólise do acetato de etilo, pelo que a mesma abordagem foi testada para a reacção inversa. Partindo de uma mistura equimolar de etanol/ácido acético foram feitas medições de condutividade ao longo do tempo durante a reacção (ver Figura VIII.1).

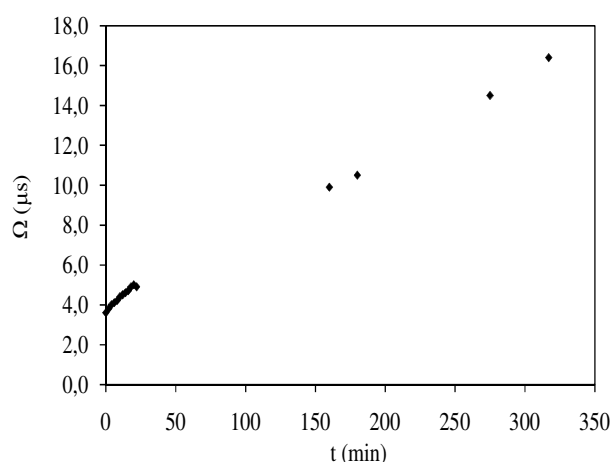


Figura VIII.1. Valores de condutividade em função do tempo para a esterificação.

Da Figura VIII.1 pode verificar-se que a condutividade aumenta ao longo do tempo, pois a formação de água por reacção provoca a ionização do ácido acético da mistura. Como se sabe, essa grandeza depende da concentração das espécies iónicas e pode ser calculada por:

$$\Omega = \lambda_{\text{AcO}^-} [\text{AcO}^-] + \lambda_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \quad \text{VIII.1}$$

Sabendo que a constante de ionização do ácido acético é dada pela equação VIII.2, foi possível obter uma expressão que relacionasse a condutividade com a concentração de ácido acético na mistura (equação VIII.3).

$$K_A = \frac{[\text{AcO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AcOH}]} = \frac{[\text{AcO}^-]^2}{[\text{AcOH}]} \quad \text{VIII.2}$$

$$\Omega = (\lambda_{\text{AcO}^-} + \lambda_{\text{H}^+}) K_A^{1/2} \cdot [\text{AcOH}]^{1/2} \quad \text{VIII.3}$$

Na Figura VIII.2 representa-se o valor de Ω lido com um condutivímetro em função da raiz quadrada da concentração do ácido acético determinada por titulação ácido-base. Constatase que a relação não é linear, ao contrário do previsto pela equação anterior. Este facto deve-se ao equilíbrio ácido-base real não ser rigorosamente traduzido pela equação VIII.2, porque não se está na presença de uma solução aquosa. Por outro lado, ter-se-ia que dispor de uma curva de calibração para cada proporção inicial de reagentes. Por estes motivos, abdicou-se dos métodos condutimétrico e potenciométrico em favor de titulações ácido-base com NaOH.

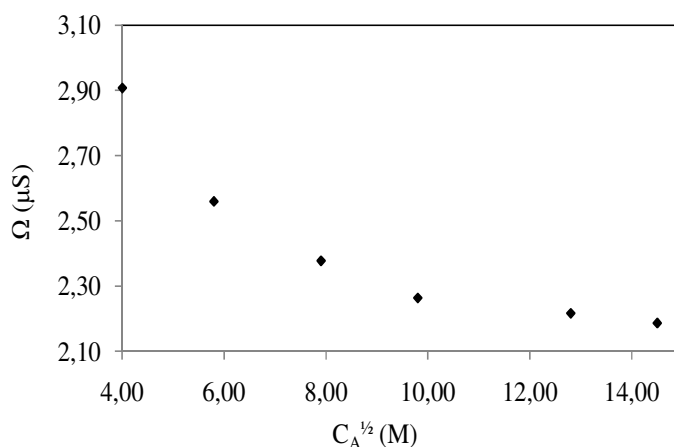


Figura VIII.2. Variação da condutividade com a concentração.

2. Dados termodinâmicos da reacção

Tabela VIII.1. Entalpias de formação dos componentes da reacção [66].

j	A	B	C	D
$\Delta H_{f,j}^{\circ}$ (kJ · mol ⁻¹)	-483,52	-276,00	-479,86	-285,83

Tabela VIII.2. Capacidades caloríficas $C_{p,j} \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) = a + bT + cT^2 + dT^3$ [67].

j	a	$b \times 10^{-1}$	$c \times 10^{-3}$	$d \times 10^{-6}$	Gama de validade (K)
A	-18,944	1,0971	-2,8921	2,9275	291-533
B	59,342	3,6358	-1,2164	1,8030	160-465
C	62,832	8,4097	-2,6998	3,6631	191-471
D	92,053	-0,39953	-0,21103	0,53469	273-615

3. Classificação das partículas de Amberlyst 15

Tabela VIII.3. Distribuição de tamanhos do catalisador comercial Amberlyst 15.

d_p (mm)	Fracção mássica
> 1	0,0565
0,500-1	0,8887
0,425-0,500	0,0413
0,200-0,425	0,0133
0,106-0,200	0,0003
< 0,106	—

Tabela VIII.4. Tamanhos médios do catalisador comercial Amberlyst 15 moído.

d_p (mm)	> 0,500	0,224-0,500	0,106-0,224	0,045-0,106
------------	---------	-------------	-------------	-------------

Tabela VIII.5. Dados utilizados no cálculo das difusividades a diluição infinita pela equação de Wilke-Chang (equação III.38) ($T = 80^\circ\text{C}$).

i/j	A	B	C	D	Ref
$M_j (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	60,052	46,0684	88,1051	18,0153	[66]
$V_{\text{eb},i} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	64,1	61,03	106	18,7	[63]
$\mu_j (\text{cP})$	0,561*	0,488**	0,246*	0,3547**	*[63] **[68]
ϕ_j	1	1,5	1	2,6	[63]

4. Parâmetros utilizados na simulação com membrana de ETS-10 e Zeólito 4A

Tabela VIII.6. Dimensões das membranas de ETS-10 [40] e Zeólito 4A.

Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)	Comprimento (cm)	Comprimento activo (cm)	Espessura da camada zeolítica (μm)	Área de permeação, S_m (dm^2)
7	10	8	5	5-6	0,1571

Tabela VIII.7. Massas molares e densidades ($T = 80^\circ\text{C}$) utilizadas na modelação.

$M_B (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	46,07	Ref [66]
$M_D (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	18,01	
$\rho_B (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	734,56	Ref [69]
$\rho_D (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	971,8	

O fluxo mássico e o factor de separação das membranas de ETS-10 e zeólito A foram obtidos de um gráfico de Ref [40] e tabela de Ref [44]. Os fluxos molares e as permeâncias foram posteriormente calculados e encontram-se na Tabela VIII.8

Tabela VIII.8. Dados relativos a ambas as membranas utilizados na modelação.

Tipo	N_D^a (kg.m ⁻² .h ⁻¹)	α^a	N_D^b (mol.dm ⁻² .min ⁻¹)	$\bar{P}_{M,D}^b$ (dm.min ⁻¹)	$\bar{P}_{M,B}^b$ (dm.min ⁻¹)	Ref
ETS-10	0,113	6,5	$1,0488 \times 10^{-3}$	$2,4794 \times 10^{-4}$	$3,8145 \times 10^{-5}$	[40]
A	2,15	10000	$1,9896 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,7036 \times 10^{-7}$	[44]

^a Tirado da referência indicada; ^b Calculado.

5. Estimativa da massa de zeólito 4A a utilizar na experiência de deslocação do equilíbrio

Partindo da composição final da mistura de Exp. 5 (ver Tabela IV.1), calculou-se a quantidade de zeólito 4A necessária para adsorver toda a água da mistura. Para isso recorreu-se a um valor de carga de água no zeólito encontrado na literatura – Ver Tabela VIII.9. O valor final utilizado foi de ~15 g, seja de zeólito 3A ou 4A.

Tabela VIII.9. Cálculo da massa de zeólito 4A para adsorver a água da mistura.

Moles totais de água na mistura	Massa de água na mistura (g)	Carga de água no zeólito (isotérmica) (g.g ⁻¹) [70]	Massa de zeólito 4A (g)
0,2616	4,71	0,20	23,55